



Estudio experimental de desarrollo de plásticos ignífugos

MEMORIA

Autor:

Àlex Garrido Sorribes

Director:

José Ignacio Velasco Perero

Titulación:

Grado en Ingeniería en Vehículos Aeroespaciales

Convocatoria:

Junio 2015, Terrassa



**Escola Tècnica Superior d'Enginyeries
Industrial i Aeronàutica de Terrassa**

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA



i. Índice de contenido

i.	Índice de contenido	3
ii.	Lista de figuras	6
iii.	Lista de tablas	9
1.	Introducción y objetivos	11
1.1.	Introducción	11
1.1.1.	Evolución histórica del mercado	13
1.2.	Objeto	14
1.3.	Alcance	15
1.4.	Requerimientos.....	15
2.	Estado del arte	17
2.1.	Características del polipropileno	17
2.1.1.	Tacticidad	18
2.1.2.	Propiedades mecánicas.....	19
2.1.3.	Propiedades térmicas	19
2.1.4.	Conductividad eléctrica y resistencia química	21
2.2.	Comportamiento frente al fuego	21
2.3.	Retardantes de llama	23
2.3.1.	Aditivos halogenados.....	25
2.3.2.	Aditivos basados en el fósforo	25
2.3.3.	Aditivos basados en el silicio.....	27
2.3.4.	Nanopartículas	27
2.4.	Materiales nanocompuestos	27
2.5.	Espumas	28
3.	Materiales	30
3.1.	Matriz polimérica	30

3.2.	Arboform® F45	31
3.3.	Polifosfato de amonio (APP)	32
3.4.	Sílice	33
3.5.	Talco	34
4.	Procedimiento experimental	35
4.1.	Preparación de los compuestos por mezclado en fundido.....	35
4.2.	Preparación de los precursores sólidos	38
4.3.	Preparación de las espumas por disolución de CO ₂	39
4.3.1.	Estimación de la cantidad de CO ₂ disuelta.....	41
4.4.	Caracterización de los precursores sólidos y de las espumas.....	41
4.4.1.	Calorimetría de cono.....	41
4.4.2.	Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	43
4.4.3.	Análisis termogravimétrico (TGA)	44
4.4.4.	Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	45
4.4.5.	Análisis térmico mecánico-dinámico (DMTA).....	46
5.	Resultados.....	48
5.1.	Estudio de la densidad de los componentes sólidos	48
5.2.	Caracterización de los sólidos frente al fuego	49
5.3.	Estudio de la densidad y crecimiento de las espumas.....	53
5.4.	Caracterización del comportamiento frente al fuego de las espumas	55
5.5.	Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	57
5.6.	Caracterización térmica de los materiales.....	62
5.6.1.	Resultados del TGA	62
5.6.2.	Resultados del DSC.....	68
5.7.	Análisis térmico mecánico-dinámico (DMTA).....	71
6.	Aspectos económicos, medioambientales y de seguridad	75
6.1.	Coste del estudio	75
6.2.	Estudio del impacto medioambiental.....	75
6.3.	Medidas de seguridad.....	77

7.	Planificación y organización	79
7.1.	Planificación y programación del estudio	79
7.2.	Planificación para investigaciones futuras.....	79
8.	Conclusiones y recomendaciones.....	81
8.1.	Conclusiones	81
8.2.	Recomendaciones futuras	82
9.	Bibliografía	83

ii. Lista de figuras

Figura 1-1: Escrito en la agenda de Natta.....	13
Figura 1-2: Consumo de propileno en 2014	13
Figura 1-3: Mercado de espumas poliméricas de baja densidad - Europa 2003	14
Figura 2-1: Fórmula química del propileno.....	17
Figura 2-2: Esquema de la reacción de polimerización del propileno	17
Figura 2-3: Configuraciones estereoquímicas del polipropileno	18
Figura 2-4: Degradación de la superficie y esquema del balance energético	22
Figura 3-1: Curvas de calentamiento y enfriamiento obtenido por calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	30
Figura 4-1: Imagen de la estufa <i>J.P. Selecta modelo Dry-Big 2003740</i>	36
Figura 4-2: Imagen del mezclador interno <i>Brabender Plasti-Corder modelo 5EHT</i>	37
Figura 4-3: Gráficas de la temperatura real de algunas muestras durante el mezclado..	37
Figura 4-4: Gráficas del torque transmitido por los husillos durante el mezclado.....	38
Figura 4-5: Imagen de la prensa de platos calientes <i>IQAP LAP PL-15</i>	39
Figura 4-6: A la derecha el reactor autoclave <i>Büschiglassuster stirrer vessel type 3</i> y a la izquierda el sistema de compresión	40
Figura 4-7: A la izquierda el porta-muestras, a la derecha el montaje del equipo.....	42
Figura 4-8: Muestras antes (izquierda) y después (derecha) de ser metalizadas.....	43
Figura 4-9: Imagen del equipo <i>JEOL JSM-5610</i>	44
Figura 4-10: Imagen del equipo de TGA modelo <i>Mettler Toledo DSC 1 Star System</i>	45
Figura 4-11: Imagen del equipo de DSC modelo <i>TA Instruments Q2000</i>	46
Figura 4-12: Imagen del equipo de DMTA modelo <i>TA Instruments Q800</i>	47
Figura 5-1: Gráfico de los resultados del cono con las muestras de referencia.	49
Figura 5-2: Residuos de los discos de PP y PP+Arboform®.	50
Figura 5-3: Gráfico de los resultados del cono de las diferentes mezclas.	50
Figura 5-4: Residuos de los discos M1D1 y M2D1.	51

Figura 5-5: Residuos de los discos M3D1 y M4D2.	51
Figura 5-6: Residuos de los discos M5D1 y M6D3.	51
Figura 5-7: Residuos de los discos M7D1 y M8D2.	52
Figura 5-8: Gráfico de los resultados del cono de las espumas y un sólido.....	55
Figura 5-9: Residuos del las muestras M7D8 y F7D9.	56
Figura 5-10: Imagen de la superficie de rotura del compuesto sin aditivos.....	57
Figura 5-11: Imagen de las fibras dispersas en el disco sin aditivos.	58
Figura 5-12: Imagen de la superficie de rotura del compuesto sólido 7.	58
Figura 5-13: Imagen de las cargas dispersas en el compuesto sólido 7.	59
Figura 5-14: Imagen más cercana de la superficie del compuesto sólido 7.	59
Figura 5-15: Imagen A de la superficie de rotura de la espuma.	60
Figura 5-16: Imagen B de la superficie de rotura de la espuma.	60
Figura 5-17: Imagen de las cargas dispersas en la espuma.	61
Figura 5-18: Gráficos de la pérdida de peso frente al aumento de temperatura y su derivada del PP reciclado.	63
Figura 5-19: Gráficos de la pérdida de peso frente al aumento de temperatura y su derivada del Arboform®.	64
Figura 5-20: Gráficos de la pérdida de peso frente al aumento de temperatura y su derivada de la mezcla de referencia.	65
Figura 5-21: Gráficos de la pérdida de peso frente al aumento de temperatura y su derivada del sólido sin espumar de la mezcla 7.....	66
Figura 5-22: Gráficos de la pérdida de peso frente al aumento de temperatura y su derivada de la espuma de la mezcla 7.	67
Figura 5-23: Resultados de la calorimetría diferencial de barrido de la muestra de referencia (sin aditivos).	69
Figura 5-24: Resultados de la calorimetría diferencial de barrido de la muestra 7 sólida sin espumar.....	69
Figura 5-25: Gráfica de los resultados del módulo de almacenamiento frente a la temperatura.....	71
Figura 5-26: Gráfica de los resultados del módulo de almacenamiento específico frente a la temperatura.	71

Figura 5-27: Gràfica de los resultados del módulo de pérdida frente a la temperatura.. 72

Figura 5-28: Gràfica de los resultados de $\tan \delta$ frente a la temperatura. 73

iii. Lista de tablas

Tabla 2-1: Lista de algunos efectos de la atacticidad en un PP isotáctico	19
Tabla 2-2: Tabla comparativa entre polímeros de sus propiedades térmicas.....	20
Tabla 3-1: Propiedades obtenidas experimentalmente por el CCP	30
Tabla 3-2: Principales polímeros presentes en el material reciclado	31
Tabla 3-3: Principales propiedades físicas del material Daploy WB130HMS	31
Tabla 3-4: Principales propiedades físicas del Arboform® F45.....	32
Tabla 3-5: Comparación de diferentes formulaciones comerciales de Arboform®.....	32
Tabla 3-6: Especificaciones del Exolit® AP 422.	33
Tabla 3-7: Tabla de propiedades del Exolit® AP 422.....	33
Tabla 3-8: Especificaciones del Sipernat® 310.	34
Tabla 3-9: Tabla de propiedades del Sipernat® 310	34
Tabla 3-10: Tabla de propiedades del Luzena T84 HAR.....	34
Tabla 4-1: Porcentajes de peso definitivos de las muestras.....	35
Tabla 5-1: Tabla de los discos de las muestras preparados.	48
Tabla 5-2: Mezclas ordenadas de menor a mayor densidad y su composición.....	49
Tabla 5-3: Tabla comparativa de las mezclas y su comportamiento frente al fuego.	53
Tabla 5-4: Tabla de los discos preparados para espumar.....	53
Tabla 5-5: Tabla del crecimiento de las espumas obtenidas.	54
Tabla 5-6: Tabla de las densidades de las espumas obtenidas.....	55
Tabla 5-7: Comparativa de las espumas con sus precursores y discos de referencia.	55
Tabla 5-8: Resultados del calorímetro de cono de las espumas.....	56
Tabla 5-9: Parámetros de la espuma calculados.....	61
Tabla 5-10: Resultados obtenidos en el ensayo de TGA del PP reciclado.	63
Tabla 5-11: Resultados obtenidos en el ensayo de TGA del Arboform®.	64
Tabla 5-12: Resultados obtenidos en el ensayo de TGA de la mezcla de referencia.....	65

Tabla 5-13: Resultados obtenidos en el ensayo de TGA de la mezcla 7 sin espumar.	66
Tabla 5-14: Resultados obtenidos en el ensayo de TGA de la espuma de la mezcla 7.....	67
Tabla 5-15: Parámetros obtenidos a partir del ensayo DSC de las muestras.	69
Tabla 5-16: Porcentaje de cristalinidad de los polímeros calculado.....	70
Tabla 5-17: Módulos de almacenamiento y específico a 30°C de las muestras.	72
Tabla 5-18: Temperaturas de los máximos de las curvas.	73
Tabla 6-1: Emisiones e impacto de las instalaciones del CCP.	76
Tabla 6-2: Emisiones e impacto total del transporte.....	76
Tabla 6-3: Consumo total de agua del estudio.	77
Tabla 7-1: Descomposición de las tareas, duración y dependencia entre ellas.	79
Tabla 7-2: Descomposición de las futuras tareas, duración y dependencia entre ellas...	80

1. Introducción y objetivos

1.1. Introducción

Durante los últimos años, el creciente interés por el desarrollo de materiales plásticos sostenibles y biodegradables ha impulsado el estudio de diferentes compuestos y alternativas. Los materiales plásticos son conocidos por presentar un buen balance de comportamiento mecánico, y mantener estas propiedades a la vez que convertirlo en un material ecológico es la prioridad. Otro aliciente al estudio es la capacidad de espumar estos materiales, lo que aligera su peso haciéndolos más atractivos industrialmente ya que obtenemos unos materiales de propiedades específicas mejoradas, ligeros, ecológicos y con una gran número de aplicaciones. En este caso, el polipropileno (PP) es el polímero escogido para realizar este estudio; uno de los polímeros más usados, de fácil producción, bajo precio y buenas propiedades, sobretodo en su forma isotáctica.

El gran problema del polipropileno es su comportamiento térmico, ya que debido a su estructura molecular de hidrocarburo alifático, este se consume muy rápidamente, sin apenas desprender humo ni residuo carbonizado en reacción con el fuego. Su alto ratio de descomposición comparado con otros polímeros le otorga una gran inflamabilidad; lo cual le convierte en una alternativa menos atractiva, ya que limita considerablemente su rango de aplicación. Para mejorar su comportamiento frente al fuego se deben añadir al PP diferentes componentes que varían sus propiedades térmicas, haciéndolo más resistente al fuego. A cambio, el material compuesto resultante pierde levemente las propiedades mecánicas del polipropileno pero sin dejar de ser competitivo industrialmente.

Como se ha dicho anteriormente, la espumación es un buen proceso para obtener materiales de baja densidad, extendiendo el rango de aplicaciones del material. Destacar también otras de las propiedades que presentan las espumas como su reducida conductividad térmica y eléctrica, la cual les convierte en unos excelentes aspirantes para la aplicación como aislantes en la construcción u otros campos, o su elevada capacidad para absorber energía, que las hace también útiles en otras industrias como la automoción. Aunque todo parecen ventajas, la espuma de polipropileno continúa manteniendo el carácter inflamable del polímero, pero además pierde algunas de las buenas propiedades mecánicas de este. Por eso, a parte de los aditivos para tratar

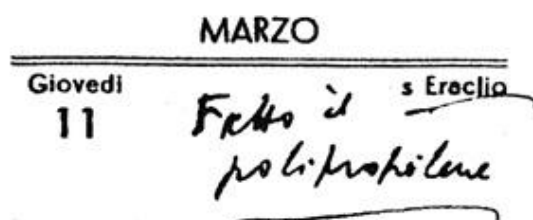
el comportamiento frente al fuego, al material se le añadirá a la base un compuesto de celuloso para reforzar y mantener estas propiedades en la espuma del material.

Durante los últimos años se ha ido avanzando en este campo donde encontramos diversas maneras para conseguir la ignifugación o resistencia al fuego del material. Teniendo en cuenta esto y que los futuros aditivos deben cumplir una serie de requisitos para ser compatibles con el PP, surge una lista de posibles candidatos como los fósforos, los halógenos o los nanocompuestos entre otros. En este caso en particular, el material tendrá una base con una parte de PP mezclado con otra mayor parte de compuesto celuloso 100% biodegradable llamado comercialmente Arboform®. El PP usado también se dividirá en dos otros tipos de igual proporción en el PP final: reciclado y ramificado. El PP reciclado usado es un homopolímero isotáctico que al provenir de envases multicapa contiene todavía restos de adhesivos aportando indirectamente una mejora en las propiedad para trabajar como sustrato, mientras que la otra parte es un PP ramificado, conocido como PPHMS, especial para espumas ya que tiene una alta resistencia al fundido para que no fluya fácilmente y el polímero se soporte a si mismo al fundirse. De aditivos se usarán el polifosfato de amonio (APP), sílice (SiO₂) y talco. Estos aditivos ya han sido probados anteriormente junto al PP para mejorar su resistencia al fuego. El modo de acción del APP no es muy útil para materiales que no carbonizan, es por eso que al mezclar el PP con Arboform® ayudaremos en la interacción con el APP ya que aparte de mantener y mejorar las propiedades mecánicas del compuesto ayudará a formar un residuo carbonizado en reacción con el fuego. Así pues, el APP actúa reduciendo la viscosidad de fundido y promoviendo la carbonización, reduciendo así el suministro de oxígeno en el área que se está quemando; la sílice incrementa el índice de oxígeno límite, un equilibrio térmico a mayor temperatura y ayuda también en la formación de carbón; y finalmente, las partículas de talco se precipitan en la superficie creando una barrera para la difusión de oxígeno en el polímero, reduciendo así también la inflamabilidad del compuesto.

Juntando estas propiedades y además espumando el resultante obtendríamos un nuevo material más resistente al fuego, con unas buenas propiedades mecánicas y de peso bastante ligero gracias a haberlo convertido en espuma. Todo esto, lo harían un material muy atractivo industrial y comercialmente para su uso en diferentes sectores como automoción, construcción o incluso aeronáutica. Sin contar también, los posibles resultados obtenidos que podrían ayudar en el avance de otros estudios o investigaciones.

1.1.1. Evolución histórica del mercado

Antes de los años 50, los científicos luchaban todavía para entender la naturaleza de los polímeros, y el escepticismo o la incredulidad eran las respuestas comunes incluso para grandes descubrimientos. Por eso, las pequeñas pistas que iban encontrando sobre la importancia de la tacticidad en los polímeros fueron ignoradas. Para entender un poco más las dificultades hay que saber que la estructura en cadena y el peso molecular de los polímeros no fue descubierta hasta los años 20, y entonces en los 30 fue cuando se empezaron a producir comercialmente materiales como el polietileno, el policloruro de vinilo, el polietileno de baja densidad o el nylon. Entonces, ya por los años 50, los científicos ya estaban muy familiarizados con el polietileno de baja densidad pero en cambio nunca se había observado polipropileno en forma cristalina. Esto es porque el etileno es una molécula simétrica, y por lo tanto, no se necesita ninguna regulación para controlar su tacticidad y los métodos de producción de este no eran compatibles con el polipropileno que no llegaba a formarse ni en pequeñas cadenas.



MARZO
Giovedì 11 Fatto il s Ercilio polipropilene

Figura 1-1: Escrito en la agenda de Natta. ^[1]

Fue el año 1954 cuando el investigador Natta, siguiendo los estudios previos de Ziegler y paralelamente a él que utilizando compuestos de metales de transición de catalizadores ($\text{TiCl}_3/\text{AlEt}_2\text{Cl}$) que consiguió hacer polipropileno, exactamente el 11 de Marzo de 1954. Un poco más tarde, en Junio, Ziegler también consiguió

obtener PP pero cuál fue su sorpresa al ver que ya se le habían adelantado. Desde entonces, gracias al descubrimiento de estos catalizadores, conocidos como catalizadores Ziegler-Natta y por el cual ambos investigadores compartieron el premio Nobel el 1963, una nueva familia de materiales comerciales surgió, entre ellos el polipropileno el cual su producción no ha dejado de crecer. En menos de un año los investigadores eran capaces de obtener polímeros con más de un 80% de cadenas isotácticas. ^[1]

Desde entonces, las empresas empezaron a invertir en los catalizadores y pronto salieron nuevas generaciones de estos haciéndolos más eficientes para la

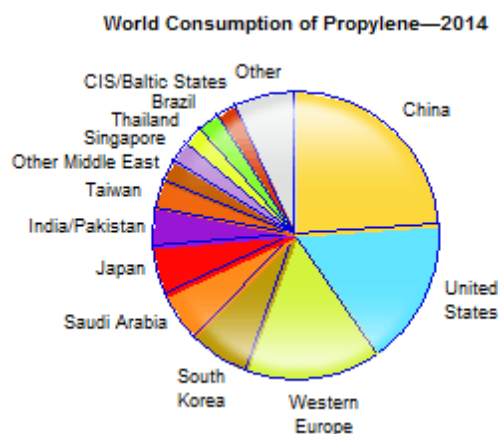


Figura 1-2: Consumo de propileno en 2014. ^[2]

producción de poliolefinas. Concretamente, la producción de polipropileno no ha dejado de crecer y tiene una multiplicidad de aplicaciones como en el sector de la automoción, embalajes o contenedores. Actualmente, los estudios económicos de los plásticos muestran que el propileno es el segundo material orgánico más importante solo por detrás del etileno. El 64% de su producción está destinado a la producción de polipropileno, y China, Estados Unidos y el Oeste de Europa son los mayores mercados que juntos alcanzan el 55% del consumo global en el año 2014. Desde el 2009, el consumo de propileno ha aumentado un 5% anualmente y está estimado que subirá sobre un 4.6% anual en los siguientes cinco años. Estos datos, muestran claramente que el estudio de derivados de este material, como es el polipropileno, son de gran interés para la sociedad comercial, a la cual le interesa poder mejorar las propiedades de sus productos. ^[2]

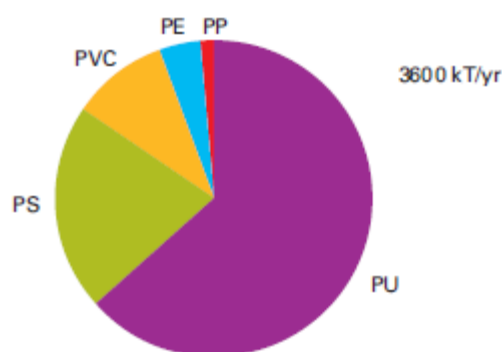


Figura 1-3: Mercado de espumas poliméricas de baja densidad - Europa 2003. ^[3]

Finalmente, también cabe destacar el mercado de espumas poliméricas. Aunque el mercado de espumas está dominado por los polímeros amorfos como el poliestireno, el poliuretano o el policloruro de vinilo que llevan espumándose hace más de 50 años, la producción de espumas de polipropileno ha aumentado significativamente la última década. Una de sus aplicaciones más comunes es en la automoción donde las espumas de bajo peso presentan

soluciones muy atractivas que ayudan a mejorar la actuación del vehículo y la eficiencia del consumo de combustible. Teniendo en cuenta las características de las espumas de PP, como la resistencia a la humedad, la resistencia química del PP y que es un material reciclable, convierten al PP como un perfecto candidato para las investigaciones de materiales futuros. ^[3]

1.2. Objeto

El principal objetivo de este estudio es contribuir en el desarrollo y mejora de materiales compuestos de matriz polimérica, en este caso polipropileno. En general, se persigue conseguir unas buenas propiedades ignífugas o de reacción frente al fuego con la mínima reducción de las propiedades mecánicas del material base, empleando para ello componentes respetuosos con el medio ambiente, como polímeros reciclados, cargas vegetales y minerales y la ausencia de aditivos halógenos.

1.3. Alcance

- Investigación del estudio y avances en el desarrollo de plásticos con aditivos para la ignifugación del material, y más concretamente del polipropileno y las poliolefinas.
- Estudio y justificación de la selección de los componentes de la formulación.
- Establecimiento de las composiciones de las diferentes muestras que se analizarán durante el estudio.
- Preparación de las mezclas, materiales compuestos y espumas y la obtención de datos durante el proceso.
- Moldeo y mecanizado de muestras y probetas para su posterior análisis.
- Realización de medidas y ensayos de caracterización (densidad, morfología de fases, propiedades termomecánicas, reacción frente al fuego...).
- Análisis, discusión y representación de los resultados y datos obtenidos durante el estudio. Establecimiento de conclusiones.

1.4. Requerimientos

- Como matriz polimérica del compuesto se utilizará una mezcla de polipropileno (PP) homopolímero isotáctico reciclado y otro polipropileno ramificado (PPHMS), en una proporción optimizada en estudios anteriores realizados por el Centre Català del Plàstic.
- Como refuerzo renovable se utilizará un material comercial llamado Arboform®, el cual consiste en una mezcla de lignina y celulosa con plastificantes compactada en forma de pellets.
- Adicionalmente al refuerzo renovable, se utilizarán diferentes combinaciones de cargas minerales de SiO_2 y cargas laminares de talco, las cuales se añadirán a un retardante de llama orgánico (polifosfato amónico, APP) buscando efectos sinérgicos para mejorar el comportamiento frente al fuego de los materiales.
- Para poder preparar las mezclas de los compuestos con las diferentes proporciones de cada componente se utilizará un mezclador interno de la marca Brabender con una cámara de 50 cm³ de capacidad.
- Previamente a la caracterización mecánica y frente al fuego y posterior a la espumación, los compuestos preparados en el mezclador interno serán modelados por compresión utilizando una prensa de platos calientes IQAP LAP PL-15 y respectivos moldes para preparar precursores con un espesor de 3 mm.

- La espumación se realizará en un reactor de alta presión *Büchi Glauster* utilizando CO₂ como agente espumante. Dicho CO₂ será alimentado en el reactor mediante una bombona de 50 litros de CO₂ líquido.
- La caracterización térmica de los sólidos de referencia y de las espumas resultantes se realizará usando un calorímetro diferencial de mezcla Pyris 1 de la marca Perkin Elmer y un analizador termogravimétrico TGA/DSC 1 Mettler Toledo Star System.
- La caracterización mecánica de los sólidos de referencia y de las espumas resultantes se realizará usando un analizador térmico-mecánico-dinámico DMA Q800 (TA Instruments).
- La estructura celular de las espumas será caracterizada utilizando un microscopio electrónico de mezcla JEOL JSM-5610.
- El comportamiento frente al fuego de los sólidos de referencia y de las espumas resultantes se realizará utilizando un calorímetro de cono de la marca INELTEC siguiendo la norma ISO 5660-1 (*Reaction to fire tests – Heat release, smoke production and mass loss rate – Part 1: Heat release rate (cone calorimeter method)*).

2. Estado del arte

2.1. Características del polipropileno

El polipropileno se obtiene de la polimerización del propileno en presencia de un catalizador y bajo unas condiciones controladas de calor y presión. El monómero propileno o propeno es un gas hidrocarburo perteneciente a los alquenos, es decir un hidrocarburo insaturado con uno o más enlaces dobles, el cual se obtiene de la termólisis del petróleo y presenta un carbono asimétrico en la posición C₂.

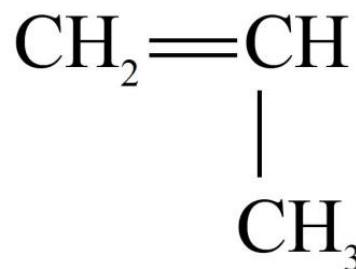


Figura 2-1: Fórmula química del propileno.

Para la polimerización del polipropileno se usan los catalizadores Ziegler-Natta o catalizadores de metales de transición, y las cadenas de propileno se van añadiendo secuencialmente a través de las reacciones entre el grupo funcional metálico en la cadena creciente de polímero y el enlace insaturado del monómero de propileno. Más claramente, como se puede ver representado en el siguiente esquema, el enlace doble que encontramos en el propileno se rompe para enlazarse con el radical metálico, una vez se inicia la cadena se forma una cadena a partir la uniones de los grupos de metilo.^[4]

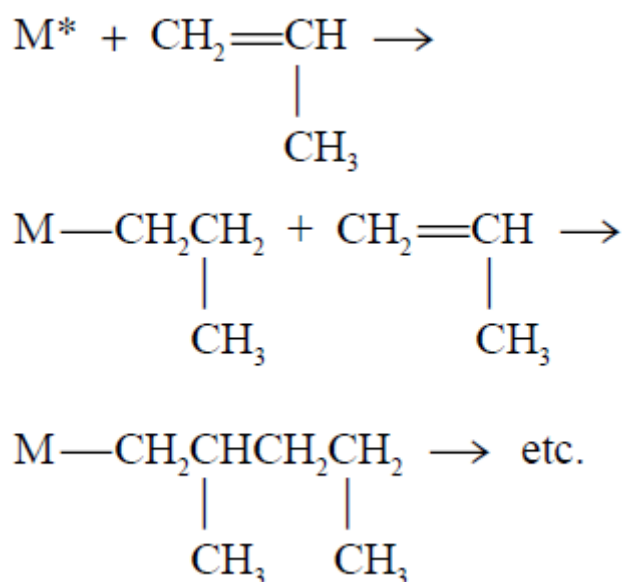


Figura 2-2: Esquema de la reacción de polimerización del propileno.^[4]

2.1.1. Tacticidad

Como se ha comentado anteriormente, la introducción de los catalizadores Ziegler-Natta permitió la producción de polímeros estereoespecíficos. En este caso el PP puede encontrarse generalmente de tres formas diferentes: isotáctico, atáctico y sindiotáctico. Una vez dentro de estas tres principales estructuras polimórficas encontramos diferentes formas morfológicas dependiendo del grado de cristalización y distribución de la molécula. La estructura final en la que encontraremos el polímero depende, a parte de los catalizadores, de las condiciones de producción con las que se ha obtenido dicho polímero.

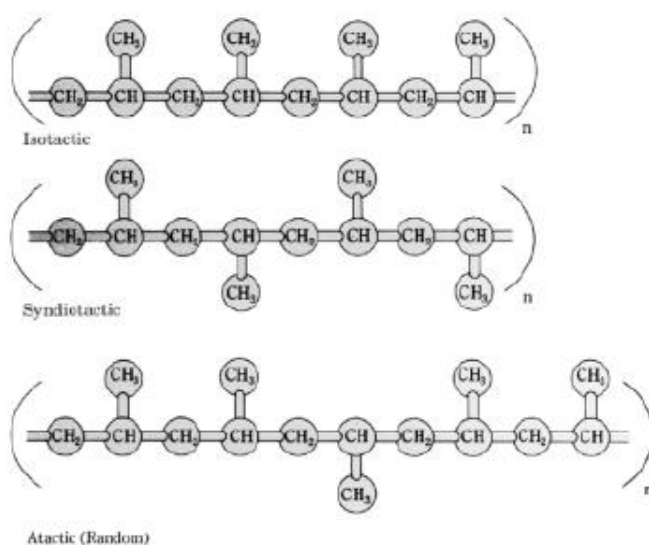


Figura 2-3: Configuraciones estereoquímicas del polipropileno. ^[4]

Entonces pues, dependiendo de la estructura del PP varían sus propiedades. El PP isotáctico tiene la mayor grado de cristalización, lo que le da unas buenas propiedades mecánicas como rigidez y mayor tensión de rotura. En cambio, el PP sindiotáctico es menos rígido que el isotáctico aunque presenta una superior resistencia al

impacto. Por último, el PP atáctico es más amorfo debido a su estructura irregular y al ser algo viscoso se usa más para hacer materiales adhesivos. También cabe la posibilidad de juntar estos tipos de PP para poder regular algunas propiedades. Los polipropilenos en general suelen tener mayor resistencia a tensión, flexión y compresión que los polietilenos debido al grupo funcional metilo ($-\text{CH}_3$) colgante, el cual otorga más rigidez a la macromoléculas comparativamente con el polietileno. Como se puede ver en la tabla que se presenta a continuación y como hemos ido comentando, dependiendo de la estructura del polímero, todas sus propiedades cambian sustancialmente. Esto es lo que hace pues, tan importante el descubrimiento de los catalizadores Ziegler-Natta, que permiten controlar mejor la tacticidad del polímero. ^[4]

Propiedad	Incrementando atacticidad
Rigidez	Disminuye
Elasticidad	Aumenta
Elongación	Aumenta
Calor de fusión	Disminuye
Temperatura de fusión	Disminuye
Temperatura de cristalización	Disminuye
Tolerancia a la radiación	Aumenta
Propiedades ópticas	Aumenta
Producción de humo	Aumenta
Calidad del color	Disminuye

Tabla 2-1: Lista de algunos efectos de la atacticidad en un PP isotáctico. ^[4]

En general, los polímeros semicristalinos tienen mayor resistencia química y física que los amorfos. Los materiales semicristalinos son más opacos y más estables térmicamente, mientras que los materiales amorfos son más transparentes y tienen mayor dureza y ductilidad.

2.1.2. Propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas del polímero son de las más afectadas al variar su grado de cristalización. Aumentándolo mejoramos la rigidez, la resistencia a tracción y a flexión pero a la vez disminuimos su dureza y la resistencia al impacto. Por ejemplo, el módulo a flexión al 1% de desplazamiento puede variar de entre un rango de 2067-2412 MPa para un polipropileno de muy alto grado de cristalización hasta otro de 1378-1654 MPa para uno de menor grado.

Otra característica estructural que afecta a las propiedades mecánicas del polímero, como su resistencia o ductilidad, es el tamaño de las esferulitas. Las esferulitas son regiones esféricas semicristalinas que encontramos dentro del polímero y son visibles en microscopio óptico y utilizando luz polarizada. A mayor temperatura de cristalización, mayor es el tamaño de las esferulitas, donde vemos que los PP con tamaños menores presentan más ductilidad pero también más daños alrededor de la rotura, mientras que con tamaños más grandes de esferulitas tienen un comportamiento más frágil y con menores daños. ^[4]

2.1.3. Propiedades térmicas

Tradicionalmente, los polímeros se dividen en dos grupos generales: termoplásticos y termoestables. Los materiales termoplásticos son aquellos capaces de reblandecerse, volviéndose flexibles y deformables, cuando se les aumenta la temperatura mientras

que se endurecen a medida que disminuye la temperatura entrando en un estado de transición vítrea. Estos cambios que experimentan son solo físicos y no químicos. En cambio, los plásticos termoestables son aquellos que son infusibles e insolubles. Ejemplos de materiales son las poliolefinas (donde se encuentre el polipropileno), vinilos, los polímeros celulósicos y los aromáticos, mientras que entre los polímeros termoestables encontramos el poliuretano, el poliéster o la epoxy. En este caso, el polipropileno, es el material termoplástico de menor densidad y como se ha comentado anteriormente la temperatura de fusión del polipropileno isotáctico comercial oscila entre los 160-166°C. ^[5]

Polímero	Coef. cond. Térmica [10 ⁻² W/(m·K)]	Densidad [g/cm ³]	Calor específico [J/(kg·K)]
Polipropileno	12	0.91	1920
Polietileno	33	0.92-0.96	2300
Poliestireno	8-14	1.05	1340-1460
ABS	19-33	1.05	1250-1670
Policarbonato	19	1.20	1260

Tabla 2-2: Tabla comparativa entre polímeros de sus propiedades térmicas. ^[6]

La estructura cristalina de un polímero sólido semicristalino desaparece en la temperatura de fusión, cuando el material pasa de sólido a líquido. A partir de esa temperatura, las propiedades físicas del material cambian radicalmente ya que este se vuelve un líquido viscoso. Esta propiedad se mide con un calorímetro diferencial de barrido (DSC).

Igual que otras propiedades, la temperatura de fusión varía según la cristalinidad del polímero. Un PP isotáctico perfecto tiene una temperatura de fusión teórica de 171°C, mientras que en los PP isotácticos comerciales va de 160-166°C debido a las pequeñas regiones atácticas o no-cristalinas. Esta propiedad baja drásticamente con menor cristalinidad, por ejemplo, un PP sindiotáctico funde a 130°C aproximadamente. En las especificaciones de los PP, se suele dar el punto más alto de fundido medido con el DSC ya que normalmente un polímero no funde a una temperatura determinada sino que lo hace en un estrecho rango.

El mayor punto de fundido del PP nos dice también su resistencia al reblandecimiento con el aumento de temperatura, de manera que un PP estándar debería poder operar a temperaturas por encima de 110°C y por encima de 120°C en cortos períodos de tiempo. Consecuentemente, una menor temperatura de fusión nos indica que el PP es más susceptible al aumento de temperatura. ^[4]

2.1.4. Conductividad eléctrica y resistencia química

En términos de conductividad eléctrica, el polipropileno se clasifica como no conductor. Un conductor eléctrico contiene electrones libres los cuáles puedes moverse fácilmente entre los potenciales. En el caso del polipropileno, los electrones de los enlaces covalentes deben permanecer cerca de sus átomos y no pueden moverse libremente a través del material, es por eso, que el polipropileno no es un buen conductor de la electricidad. En cambio, su alta resistencia dieléctrica, su baja constante dieléctrica y su bajo factor de disipación lo convierten en un material de aislamiento muy útil. En caso que se quisiera conseguir una cierta conductividad eléctrica se tendría que conseguir añadiéndole materiales conductores a su formulación.

Por otro lado, cuando hablamos de resistencia química lo primero que hay que tener en cuenta es que el polipropileno es un material apolar ya que está compuesto solo de átomos de hidrógeno y carbono. Entonces, como compuesto apolar será generalmente solo soluble en disolventes apolares, es decir, que el polipropileno absorberá más fácilmente las moléculas apolares que las polares. Eso convierte al PP en un material resistente a productos químicos como jabones, agentes humedecedores y alcoholes mientras que otros productor como hidrocarburos líquidos o disolventes de cloro acentúan o dan lugar a la degradación del material por *crazing*. También destacar que debido a su metilo libre en la formulación, el polipropileno es muy susceptible a la oxidación y fuertes agentes oxidantes como el ácido sulfúrico concentrado o el ácido nítrico aumentan la degradación del PP. Un gran grado de absorción puede causar pérdidas en las propiedades físicas.^[4]

2.2. Comportamiento frente al fuego

Por definición la combustión es “un proceso fisicoquímico complejo entre un combustible y un agente oxidante acompañado de un desprendimiento de calor y luminosidad”^[5]. Antes pero, para llegar al proceso de combustión el material antes debe prenderse. Entender las diferentes fases y procesos de la combustión ayuda a mejorar en el desarrollo de métodos de producción de los polímeros.^[5]

Para conseguir la ignición el material que está sometido a un alta temperatura debe degradarse lo suficiente para que los gases volátiles que desprende sirvan de combustible para mantener el flujo de calor. De manera más concreta, se tienen que cumplir tres condiciones para que se produzca la ignición del material:

- I. La concentración de combustible y oxidante tiene que ser la adecuada estequiométricamente para mantenerse en los límites de inflamabilidad.

- II. La temperatura de la fase gaseosa debe ser suficientemente alta para iniciar y acelerar la combustión.
- III. El flujo de calor debe ser lo suficientemente grande para vencer las pérdidas de calor.

Generalmente, la ignición se consigue de dos maneras: *piloted ignition*, la cual es provocada por un aparato capaz de crear una región a muy alta temperatura en fase gaseosa; y la autoignición, la cual es causada de someter el material a la radiación térmica suficiente para que este empiece a degradarse.^[7]

Una vez encendido, el material va quemando hasta que la cantidad de gases combustibles que va desprendiendo a medida que se degrada no es suficiente para mantener el flujo de calor a través de la superficie del material. Así pues el polímero ira quemando toda la cantidad de combustible posible en su composición hasta que el calor desprendido no sea suficiente para continuar quemando el material o este se agote.

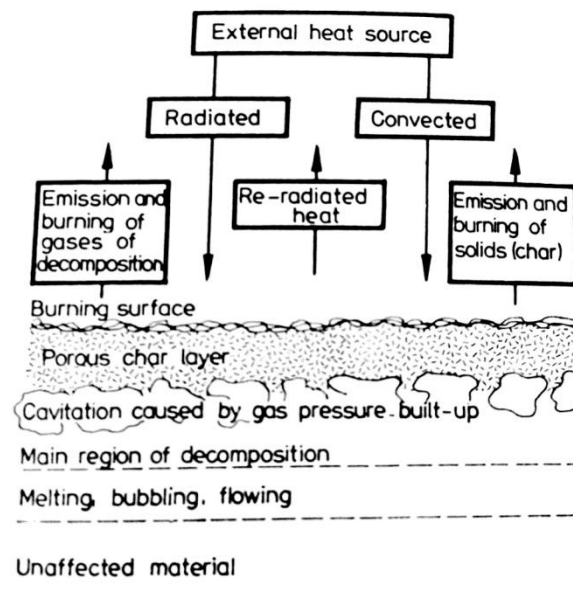


Figura 2-4: Degradación de la superficie y esquema del balance energético.^[7]

El comportamiento inflamable de los polímeros se define a partir de una serie de procesos o parámetros como los ratio de degradación sólida y calor desprendido, ratios de difusión (pirolisis, llama, extinción), características de ignición (tiempo de ignición, temperatura, flujo crítico de calor por ignición) y emisiones de humo y productos. A partir de su respuesta térmica se pueden identificar tres clases de polímeros:

- Aquellos que se degradan completamente, rompiendo la cadena principal (es el caso de los termoplásticos).

- Aquellos que se agrietan y rompen carbonizándose y desprendiendo gases volátiles.
- Polímeros reticulados cuyo mayor residuo de degradación es el material carbonizado.

En el caso del polipropileno, su comportamiento térmico es debido a su estructura molecular de hidrocarburo alifático, consumiéndose muy rápidamente, sin apenas desprender humo ni residuo carbonizado en reacción con el fuego. Para entender más su degradación, hablaremos de esta en comparación a otra poliolefina, el polietileno. Ambos tienen una composición parecida ya que tienen átomos de hidrógeno en todos los carbonos, y por lo tanto, cabe esperar que su modo dominante de degradación sea la rotura aleatoria de los enlaces entre carbonos formando como residuos monómeros y oligómeros derivados directamente. ^[6]

En atmosfera inerte, el polietileno empieza a descomponerse (reduciendo su peso molecular) a los 290 °C aunque no se observa gran pérdida de peso por debajo de 370 °C. Se ha observado la *piloted ignition* del PE debido a un emisor de calor por radiación a unos 370 °C de temperatura en la superficie. Ahora comparamos estos datos con el polipropileno, en el cual se empieza a observar una pérdida de peso entre los 230-250 °C y empieza a volatilizarse significativamente por encima de los 300 °C. En este caso, se observa la *piloted ignition* a una temperatura de la superficie de 340 °C. El PP tiene menor estabilidad ya que posee un tercer metilo suelto en su cadena, haciéndolo más propenso a romper la cadena. Ambos polímeros ven reforzada sustancialmente su ratio de descomposición en presencia del oxígeno, donde a partir de los 150 °C el PE ya empieza a descomponerse, mientras que la temperatura de descomposición del PP baja hasta los 100 °C.

Finalmente, también destacar que este tercer metilo juega un papel muy importante en los residuos resultantes a la combustión de PP. Mientras que en mayor parte, los residuos de la combustión de PE son propano, propeno, etano, eteno, butano, 1-hexeno y 1-buteno, los residuos que desprende la combustión de PP muestran que los radicales secundarios cobran un papel importante en la descomposición del material, encontrando así en mayor proporción pentano (24%), 2-metilo-1-penteno (15%) y 2-4-dimetilo-1-hepteno (19%). ^[8]

2.3. Retardantes de llama

Una vez conocidas sus propiedades, es fácil de adivinar la importancia en la investigación de aditivos que ayuden a prevenir la combustión y la emisión de gases

nocivos de estos materiales, ya que son usados en una multiplicidad de aplicaciones y es importante evitar posibles accidentes.

En los últimos años, el creciente interés por estos materiales ha ayudado en el progreso de estos estudios, que consiguen que siempre vayan apareciendo nuevos aditivos al mercado que ayuden a mejorar la resistencia al fuego. Además el desarrollo de estos productos, participa también en el esfuerzo para entender los principios y mecanismos de la inflamabilidad y así poder desarrollar a la vez nuevos sistemas retardantes de llama.

Por definición, un retardante de llama es aquel aditivo que promueve la inhibición o incluso la supresión del proceso de combustión. Dependiendo de su naturaleza, estos actúan de manera física y/o química en la fase sólida, líquida o gaseosa; y actúan durante alguna fase de la combustión. ^[7]

Más concretamente, para conseguir mejorar la resistencia al fuego del polipropileno se puede hacer siguiendo alguno de estos métodos: ^[9]

- I. Modificando la reacción de pirólisis de manera que el material forme una capa carbonácea, que bloqueará la transmisión de calor, reduciendo la emisión de gases combustibles y protegiendo el polímero de la oxidación futura. Este método es uno de los más complicados ya que el polipropileno por sí solo no carboniza.
- II. Inhibiendo a los radicales iniciadores de la combustión en las zonas con llama o a punto de formarse. En este caso, los aditivos que suelen ser más efectivos son los halógenos de antimonio.
- III. Añadiendo aditivos inorgánicos hidratados los cuales se descompondrán endotérmicamente desprendiendo agua que reducirá el calor desprendido y diluirá los gases volátiles.
- IV. Modificando la estructura química del polímero para cambiar su proceso de descomposición y mejorar su compatibilidad con otros aditivos.
- V. Añadiendo aditivos que carbonicen y preferiblemente con propiedades intumescentes.

Teniendo en cuenta estos modos de actuación, los aditivos que se vayan a usar para mejorar el polipropileno deben de cumplir otros requerimientos derivados de sus propiedades: ^{[9], [10]}

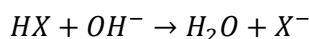
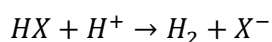
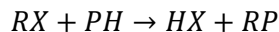
- Debe permanecer térmicamente estable hasta temperaturas normales del procesamiento del PP (< 260 °C).
- Debe ser compatible con el polipropileno y no poseer de propiedades que puedan migrar directamente a este.

- El aditivo tiene que mantener sus propiedades de resistencia al fuego cuando esté presente en la fibra.
- También debe reducir a niveles aceptables la toxicidad de los gases y humo mientras el material se está quemando.
- Debe estar presente en pequeñas cantidades para no minimizar su efecto en las propiedades de la fibra así como el coste.

2.3.1. Aditivos halogenados

Durante los años se han desarrollado varias formulaciones de PP con componentes halogenados. La efectividad de estos aditivos depende del grupo halógeno, decreciendo en este orden: $HI > HBr > HCl > HF$. Los compuestos yodados no se usan ya que son inestables térmicamente, mientras que los fluorados no interfieren en el proceso de combustión del polímero debido a que son más estables térmicamente que la mayoría de estos. Entonces, los compuestos más usados son los bromados y clorados ya que son más susceptibles por eliminación de los anteriores.

Estos aditivos interrumpen la cadena de reacciones de la combustión reemplazando los iones reactivos de $(OH)^-$ y H^+ por iones halógenos menos reactivos X^- . Se puede ver representada las reacciones donde RX representa el aditivo y PH el polímero:



De esta manera se modifica el balance térmico de la reacción, reduciendo el ratio de combustión.^[6]

Esta es solo la reacción básica, pero estos agentes también se presentan junto con otros elementos como el fósforo, el boro o el nitrógeno. El principal problema de estos aditivos pero es que en las reacciones desprenden gases nocivos, y eso los hace ser inviables para muchas aplicaciones y menos atractivos comercialmente.

2.3.2. Aditivos basados en el fósforo

Los agentes retardantes de llama que contienen fósforo pueden ser tanto compuestos orgánicos como inorgánicos, aunque lo más común es que se usen en presencia de un halógeno o un componente con nitrógeno y especialmente aquellos que tienen características de generar capas intumescentes carbonáceas. En este caso, se descartaran los componentes halógenos por su característica contaminante.

Aun así, el rango de aditivos es extremadamente extenso, aunque solo unos pocos son aplicables a las poliolefinas, y en este caso del que más nos interesa hablar es del polifosfato de amonio (APP).

Aunque la presencia de nitrógeno mejora el efecto de resistencia al fuego de los fósforos, el fósforo rojo (P_4) ha demostrado ser efectivo en ausencia de halógenos o nitrógenos. Este aditivo requiere de poca concentración para mejorar los resultados de inflamabilidad, es muy estable durante el proceso y su efecto sobre las propiedades mecánicas y eléctricas es prácticamente insignificante. Todo y eso, su mayor debilidad es que no es aplicable en fibras lo que supone una gran desventaja frente a otros agentes.^{[9], [10]}

Uno de los agentes retardantes más usados es el ya conocido APP. Su uso en el PP es muy común y se pueden encontrar múltiples artículos sobre ello. Además varios estudios (L. Tibitetti; M. Pan et al.) hablan de la sinergia de este con otros aditivos como es el caso de la sílice (SiO_2).^{[11], [12]} El APP actúa reduciendo la viscosidad de fundido y promoviendo la formación de carbón. Esta última propiedad no resulta muy útil si el polímero no carboniza y por eso, es necesario en algunos casos de añadir otros materiales para que complementen al polímero. El APP entonces, junto con la sílice, de la cual hablaremos más adelante, promueven la formación de una capa superficial carbonácea que actuará reduciendo la cantidad de gases volátiles desprendidos durante la descomposición y frenando así la cantidad de calor desprendida en el proceso a la par que protege la cantidad de material sin quemar debajo de la capa. De manera general, los efectos del APP se pueden resumir en cuatro:^[9]

- I. La formación de ácido polifosfórico como recubrimiento de la superficie.
- II. La reducción de calor a partir de la vaporización del componente fósforo.
- III. La dilución de parte de los gases combustibles desprendidos por la descomposición.
- IV. La reducción de la viscosidad de fundido para favorecer la extinción de la llama por goteo de fundido.

Como ya se ha comentado, hay varios artículos que trabajan con diferentes aditivos de fósforo. En particular, en una tesis (L. Tibiletti) dónde trabaja con tres tipos de fósforos: el fosfato de amonio (AP), el polifosfato de amonio (APP) y otro fosfinato, concluye que es el APP el que presenta mejores resultados, incluso solo por sí mismo sin la carga de otros dióxidos metálicos. Exactamente, en una proporción del 15% del peso el poliéster con el que trabajan presenta el mejor comportamiento frente al fuego. También destaca que aunque en presencia de dióxidos metálicos no presenta mejoras de cara al fuego, sí que los residuos finales están más cohesionados y presentan menos grietas.^[12]

2.3.3. Aditivos basados en el silicio

Las diversas investigaciones dicen que añadir en pequeñas cantidades compuestos de silicio en presencia de otros agentes intumescentes mejora la resistencia al fuego. Además estos componentes tienen un menor impacto contra el medioambiente convirtiéndolos en unos buenos candidatos para futuros estudios. Como ejemplo encontramos los polímeros basados en el silicio y oxígeno los cuales presentan una resistencia dieléctrica, estabilidad térmica y una emisión baja y no-corrosiva de humo. ^[9]

La incorporación de las siliconas en el polipropileno producen una ligera tendencia a formar capas intumescentes carbonáceas cuando el polímero por sí solo quema sin carbonizar. En todo caso, estos aditivos no suelen usarse ellos solos sino siempre en compañía de otro tipo de agente para mejorar su rendimiento. Es el caso de la sílice o la nano-sílice, la cual según L. Tibiletti presenta unos resultados decepcionantes cuando no se le añade ningún otro agente sinérgico. Otras ventajas que aportan estos aditivos son el aumento de la resistencia de impacto y de las propiedades de moldeabilidad, procesamiento o aislamiento eléctrico. ^{[11],[12]}

2.3.4. Nanopartículas

Para el caso de los aditivos que presentan de partículas laminares como el talco o la montmorillonita (MMT), en presencia del fuego las partículas de estos materiales tienden a migrar a la superficie formando una capa que a la vez protege el material del foco de calor, evitando así su descomposición y frenando la salida de gases combustibles que aviven el fuego y promuevan la reacción de combustión. Efectivamente, la MMT actúa más efectivamente que el talco. Según el estudio de E. Leroy et al., incrementando el índice laminar del talco solo nos lleva a una mejora de la resistencia al fuego mientras que no se observa ningún efecto en la estabilidad térmica. ^{[9],[13]}

2.4. Materiales nanocompuestos

Hoy en día no es ninguna sorpresa oír hablar de materiales compuestos, pues es un sector de investigación de los materiales en pleno auge. Una de las clases de *composites* con mayor crecimiento son los conocidos como *Wood-Plastic Composites* (WPCs) los cuales pueden ser utilizados tanto en la industria de la construcción, del mobiliario, aeroespacial... Los bajos precios de la producción de estos materiales y la buena imagen que puede dar a las empresas la utilización de materiales naturales con poco valor comercial son dos de las características que hacen tan atractivos esta clase de materiales.

La adición de materiales como *wood flour*, un material hecho a partir de resina de pino, o de fibras celulósicas a la matriz polimérica ha demostrado en diferentes estudios (Y. Arao et al.; M. Sain et al.; Z.X. Zhang et al.) ser efectivos para mejorar las propiedades mecánicas en los termoplásticos como el polipropileno o el polietileno.^{[14],[15],[16]} Además no solo mejoran las propiedades mecánicas sino que los materiales resultantes también presentan un comportamiento frente al fuego más favorable.^[17] Además, en gran parte de los estudios también se les ha añadido diferentes tipos de aditivos retardantes de llama. En general, los principales problemas que presentan estos aditivos son la poca compatibilidad y la reducción de las propiedades mecánicas del material, aunque en algunos casos se han encontrado combinaciones compatibles con el material base que han llegado a mejorar algunas de las propiedades del material.^[18]

En el caso de las combinaciones ignifugantes, como ya hemos comentado, diversos estudios destacan la sinergia que presenta la combinación de polifosfato de amonio con la silica. Este es el caso de una investigación (M. Pan et al.), donde se estudiaba la sinergia de la combinación de aditivos APP/nano-SiO₂ en materiales compuestos de fibras de madera y polietileno. El estudio muestra, aparte de mostrar una reducción de los picos de HRR, LOI, THR, TTI y MLR, también señala la interacción entre el APP como catalizador en la deshidratación de las fibras de madera. Destaca además que la interacción entre estos tres ayuda en la promoción de residuos carbonizados más estables, formando así una capa carbonácea con mejor estabilidad térmica y una integridad física demostrando los efectos sinérgicos entre los compuestos.^[11] En otro estudio realizado por Z.X. Zhang et al. estos aditivos son añadidos a una base de polipropileno con fibras celulósicas, un material más parecido al que se tratará en este estudio, dando también unos buenos resultados en los ensayos de calorimetría y espumación. Además se destaca la reducción casi marginal de las propiedades del compuesto con la adición de estos retardantes de llama.^[16]

2.5. Espumas

Las espumas de polímeros están formadas por una estructura básica celular creada por la expansión del material a partir de un agente espumante (*blowing agent*). Las estructuras de las espumas constan al menos de dos fases: la matriz polimérica y las celdas o espacios gaseosos. Además la estructura de las células puede abierta o cerrada, es decir si entre ellas están conectadas o las paredes celulares cierran completamente las cavidades gaseosas. En el caso de las espumas con estructura celular cerrada el material es más rígido mientras que con la estructura celular abierta este es más flexible.

La principal ventaja que presenta este tipo de materiales es la disminución de peso que presentan frente al originario, y debido a las diferentes densidades en las que se pueden formar varían así algunas propiedades y por lo tanto, surgen nuevas aplicaciones. Polietileno, poliuretano y poliestireno son las espumas poliméricas más comunes, aunque las espumas de polipropileno se presentan como un buen rival debido al bajo coste del material, y a otras ventajas que presenta en frente de los demás polímeros. Las propiedades de las espumas de polipropileno incluyen una buena resistencia térmica, una alta resistencia química y unas buenas características de aislamiento. También aguantan temperaturas de hasta 120 °C y su alta temperatura de fundido en comparación a otras espumas permite su uso en aplicaciones sensibles al calor como la producción de vidrio. ^[4]

Por otro lado, aunque las espumas de PP presenten ciertas ventajas, no son fáciles de obtener debido a la débil resistencia de fundido y baja elasticidad de fundido del PP. Estas propiedades afectan al momento de la aparición de las burbujas ya que las paredes celulares no son suficientemente resistentes y se acaban rompiendo. Esto genera que el material más estructura de paredes celulares abiertas que cerradas.

En un estudio realizado por P. Viot et al., analizan los efectos de diferentes factores en espumas de polipropileno expandido. El efecto más notable de la densidad en estas es el incremento de la rigidez y resistencia a mayor densidad ya que las paredes de las celdas son más gruesas. Otro parámetro medido es la sensibilidad a la velocidad de deformación de las espumas, donde se comprueba que las espumas de mayor densidad son más sensibles al fenómeno de endurecimiento por deformación a partir de velocidades de deformación intermedias (200 s^{-1}), mientras que las espumas con menores densidades este fenómeno no se presenta tan importante. A parte de la densidad, otro parámetro con un efecto notable es la microestructura de la espuma. Para investigarla se utilizan dos muestras con la misma densidad pero microestructuralmente diferentes. En términos de cargas compresivas casi estáticas la muestra con menor tamaño de celdas (celdas más cortas y paredes delgadas) presenta mayor resistencia al pandeo y la flexión que la otra con mayor tamaño de celda (celdas más largas y paredes gruesas). Por otra parte, estas últimas se presentan más fuertes frente a cargas dinámicas gracias al fenómeno anteriormente comentado, que las hacen más difíciles de pandear o flectar. ^[19]

3. Materiales

Después de hablar brevemente sobre los conocimientos y avances sobre el polipropileno y sus aditivos, es momento de conocer los materiales que se usarán para realizar este estudio.

3.1. Matriz polimérica

En este caso, la composición de la matriz polimérica está formada por dos polipropilenos distintos, un polipropileno reciclado y otro ramificado, en una proporción de 50/50.

El primero es un PP reciclado conocido comercialmente como *Grain Blend PP* y proporcionado por Clean Value Plastics. Al ser un material reciclado, tiene un pequeño contenido de otros aditivos como talco y también una pequeña proporción de otros polímeros. Estas son algunas de sus propiedades:

Propiedad	Norma	Valor
Densidad	-	0,94 g/cm ³
Contenido inorgánico por calcinación (600 °C)	ISO 3451-1	2,1 ± 0,2% en peso
Índice de fluidez gravimétrico	(190 °C/2,16 kg)	4,3 ± 0,3 dg/min
	(230 °C/2,16kg)	12,8 ± 0,5 dg/min
	ISO 1333	

Tabla 3-1: Propiedades obtenidas experimentalmente por el CCP. ^[20]

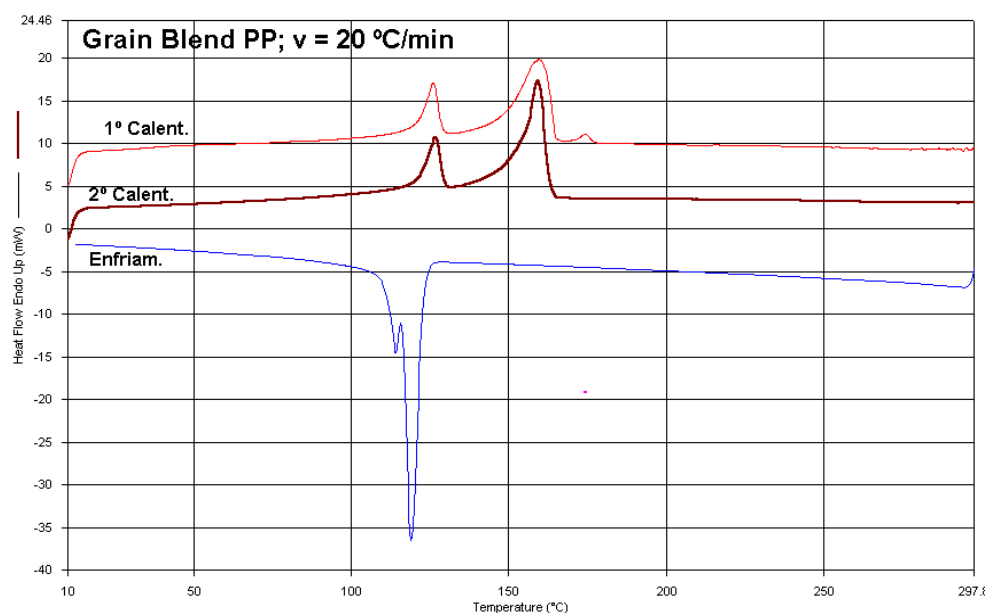


Figura 3-1: Curvas de calentamiento y enfriamiento obtenido por calorimetría diferencial de barrido (DSC). ^[20]

Como se puede observar en la figura 3-1, aparecen dos picos diferentes en las curvas de calentamiento del *Grain Blend PP* confirmando la existencia de dos polímeros claramente diferenciados en la composición del material. Entonces, a partir de los resultados del análisis térmico se puede encontrar la composición aproximada del material, donde se ve que el pico menor corresponde a una parte de polietileno, mientras que el pico mayor corresponde otra mayor proporción de polipropileno:

Composición polimérica aproximada (%)	
PP	PE
75,4	24,6

Tabla 3-2: Principales polímeros presentes en el material reciclado. ^[20]

La otra mitad de la matriz polimérica está formada por un polipropileno ramificado de alta resistencia de fundido (*HMS – High Melt Strenght*) conocido comercialmente como *Daploy WB130HMS* y distribuido por la empresa Borealis. Este material está especialmente diseñado para la espumación del polipropileno y más particularmente a la tecnología de gasificación directa; además de que es compatible con otros polipropilenos con menor resistencia de fundido. ^{[3],[21]} A parte, también se caracteriza por tener una alta rigidez, una alta temperatura de servicio, unas buenas propiedades de aislamiento y termoformabilidad de los materiales espumados y ser reciclable. Estas son algunas de sus propiedades físicas:

Propiedad	Norma	Valor
Densidad aparente	-	0,5 g/cm ³
Índice de fluidez (MFR) (230 °C/2,16kg)	ISO 1133	2,1 g/10 min
Temperatura de fundido	ISO 11357	165 °C
Módulo de flexión	ISO 178	19 GPa
Módulo elástico	ISO 527-2	20 GPa
Límite elástico	ISO 527-2	40 MPa
Elongación en el límite elástico	ISO 527-2	9%
Temperatura de reblandecimiento Vicat A	ISO 306	155 °C
Temperatura de reblandecimiento Vicat B	ISO 306	100 °C
Resistencia al impacto Charpy (+23 °C)	ISO 179/1eA	3 kJ/m ²
Dureza de indentación por bola (H 358/30)	ISO 2039-1	74 MPa

Tabla 3-3: Principales propiedades físicas del material Daploy WB130HMS. ^[21]

Ambos polipropilenos ya han sido testados y usados en estudios anteriores (Antunes et al. 2010) para el desarrollo de espumas. ^[22]

3.2. Arboform® F45

El Arboform® es un material plástico 100% biodegradable que está compuesto principalmente por celulosa, cáñamo, lino y lignina. La parte restante está compuesta por aditivos naturales que funcionan como plastificadores, antioxidantes, fillers, etc.

Tiene una composición y propiedades parecidas a la madera pero puede ser fundido y moldeado como un termoplástico; es por eso que también es conocido como “madera líquida”.^[23] Este material al aportar cargas de celulosa al polímero inicial ayudará en la carbonización del compuesto actuando como material sinérgico con otros aditivos (Scholz et al. 2009; Kalliola et al. 2012).^{[25],[26]}

El material Arboform® F45 natur que usaremos en este estudio es distribuido por la empresa TECNARO GmbH. En la tabla que va a continuación encontraremos algunas de sus principales propiedades físicas:

Propiedad	Norma	Valor
Contracción de moldeo (paralelo)	ISO 294-4, 2577	0,2%
Densidad	ISO 1183	1,31 g/cm ³
Módulo elástico	ISO 527-1/-2	6,27 GPa
Límite elástico / Tensión de rotura	ISO 527-1/-2	18,2 MPa
Elongación de límite elástico/rotura	ISO 527-1/-2	0,29%
Temperatura de reblandecimiento Vicat B	ISO 306	82,5 °C
Resistencia al impacto Charpy (+23 °C)	ISO 179/1eU	2 kJ/m ²
Dureza de indentación por bola	ISO 2039-1	122 MPa
Coeficiente de dilatación térmica lineal	ISO 11359-1/-2	18·10 ⁻⁶ K ⁻¹
Conductividad térmica en fundido	-	0,384 W/(m·K)

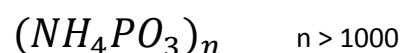
Tabla 3-4: Principales propiedades físicas del Arboform® F45.^[29]

También cabe destacar que hay diferentes formulaciones de Arboform®, aunque en este estudio solo se usará el F45. Esto es porque dependiendo de la proporciones de lignina y celulosa las características del material varían de manera significativa. En la siguiente tabla se puede apreciar una comparación entre las diferentes formulaciones del compuesto:

Propiedad	F 45	ZE 50	L, V3
Límite elástico [N/mm²]	18,2	29,2	61,0
Módulo elástico [N/mm²]	6270	4852	6666
Tensión de rotura [N/mm²]	18,2	29,2	61,0
Resistencia de impacto Charpy [kJ/m²]	2,0	5,0	8,5
Olor	Típico	Leve	Muy leve

Tabla 3-5: Comparación de diferentes formulaciones comerciales de Arboform®.^[25]

3.3. Polifosfato de amonio (APP)



El aditivo de APP con el que se trabaja en este estudio es conocido como *Exolit® AP 422* y es distribuido por la empresa Clariant. Según las especificaciones de la empresa, es un compuesto incoloro, no higroscópico ni inflamable, bastante insoluble y completamente

insoluble en disolventes orgánicos.^[22] Este aditivo usado muy comúnmente en poliolefinas, como el polipropileno, es un retardante de llama que crea una capa intumescente de carbón en la superficie del material aislando así del fuego, a los gases combustibles y el material restante bajo esta capa (Zhang et al. 2003).^[9] Dentro de los aditivos que utilizaremos en este estudio, podríamos considerar a este el más importante. Estas son algunas de las especificaciones y características facilitadas por el distribuidor:

Especificaciones	Valor
Fósforo	31,0-32,0% (w/w)
Nitrógeno	14.0-15.0% (w/w)
Agua	máx. 0,25% (w/w)
pH	5,5-7,5
Solubilidad en agua (a 25°C y 10% suspensión)	máx. 0,5

Tabla 3-6: Especificaciones del Exolit® AP 422.^[27]

Propiedad	Norma	Valor
Viscosidad (a 25°C y 10% suspensión acuosa)	-	máx. 100 mPa·s
Temperatura de descomposición	-	> 275 °C
Densidad (a 25°C)	-	1,9 g/cm ³
Densidad aparente	DIN 53466	0,7 g/cm ³
Partículas < 50 µm	-	mín. 95% (w/w)
Tamaño medio de partícula d₅₀	-	15 µm aprox.
Análisis termogravimétrico: Pérdida de peso	-	
a 350 °C	-	5 % (w/w) aprox.
a 450 °C	-	10 % (w/w) aprox.
a 550 °C	-	20 % (w/w) aprox.

Tabla 3-7: Tabla de propiedades del Exolit® AP 422.^[27]

3.4. Sílice

La sílice (SiO₂) que se usará es conocida comercialmente como *Sipernat® 310* y es distribuida por Evonik Industries AG. La sílice actuará ayudando a formar una capa carbonizada en la superficie mejorando la integridad física del residuo y aislando térmicamente las capas inferiores, evitando así que la llama se extienda por el material, que este se agriete o se escapen gases volátiles (M. Pan et al. 2014; S.Zhang et al. 2003).^{[9],[11]} Cabe añadir que al promover la carbonización actúa conjuntamente con el APP de manera sinérgica. Algunas de las propiedades facilitadas por el distribuidor son:

Especificaciones	Valor
SiO ₂	≥ 97 %
Sodio	≤ 1,0 %
Hierro	≤ 400 ppm
Sulfato	≤ 1,5 %
pH	6,0

Tabla 3-8: Especificaciones del Sipernat® 310. ^[28]

Propiedad	Norma	Valor
Superficie específica (N ₂ , Multipoint)	ISO 9277	700 m ² /g
Densidad al ser compactado	ISO 787-14	95 g/dm ³
Tamaño medio de la partícula d ₅₀	ISO 13320-1	8,5 µm
Pérdidas en secado (2h a 105 °C)	ISO 787-2	≤ 5,0 %
Pérdidas en ignición (2h a 1000 °C)	ISO 3262-1	≤ 6,5 %

Tabla 3-9: Tabla de propiedades del Sipernat® 310. ^[28]

3.5. Talco

Finalmente, el último aditivo que se usará en este estudio es un compuesto de talco de alta relación de aspecto (*High Aspect Ratio*), compuesto comercialmente como *Luzena T84 HAR*, distribuido por el fabricante Imerys Talc. Las partículas laminares de talco aportan resistencia al fuego al compuesto, ya que en respuesta a este las partículas tienen tendencia a migrar a la superficie, creando una capa laminar en la superficie que aísla los gases volátiles del fuego, evitando levemente su propagación.^[29] Estas son algunas propiedades de las que disponemos:

Propiedad	Norma	Valor
Tamaño medio de la partícula d ₅₀	ISO 13317-3	2,2 µm
Superficie específica (BET)	ISO 9277	19,5 m ² /g

Tabla 3-10: Tabla de propiedades del Luzena T84 HAR. ^[20]

El talco, en general, es un silicato de magnesio hidratado (Mg₃Si₄O₁₀(OH)₂) con una mínima mezcla de otros compuestos como aluminio, hierro o óxidos de calcio. Es un material inerte frente a la mayoría de ácidos y agentes químicos y cuenta con una alta estabilidad térmica (hasta los 900°C), haciendo que no se vea afectado por las condiciones de procesamiento.^[4]

4. Procedimiento experimental

En esta sección se tratará de todos los procesos realizados para la preparación, análisis, estudio y quema de los diferentes compuestos.

4.1. Preparación de los compuestos por mezclado en fundido

Inicialmente, para escoger las composiciones nos basamos en anteriores estudios en los cuales se había analizado el efecto de estos aditivos en diferentes polímeros, y se acordaron los porcentajes en torno a la cantidad óptima de APP, la cual parecía ser de un 15% ^[12]. Sin embargo, durante la realización de las primeras muestras se compararon experimentalmente con una muestra con un 20% de APP en su composición y se comprobó que el material presentaba un mejor comportamiento frente al fuego, ya que él mismo se autoextinguía al quemar parte del material y no dejaba a la llama propagarse. A la hora de escoger las composiciones finales también se tuvo en cuenta que no es adecuado cargar demasiado al compuesto ya que puede repercutir después a en el momento de espumarlo.

Por lo tanto, las composiciones finalmente acordadas en porcentaje total de peso de la muestra para la realización de este estudio son:

Mezcla	PP (%)	Arboform (%)	Sílice (%)	Talco (%)	APP (%)
PP	100	-	-	-	-
PP+Arboform	37.5	62.5	-	-	-
1	35	50	10	5	-
2	30	45	-	5	20
3	30	40	5	5	20
4	35	35	5	5	20
5	30	35	10	5	20
6	30	45	5	-	20
7	30	40	10	-	20
8	35	35	10	-	20

Tabla 4-1: Porcentajes de peso definitivos de las muestras.

Recordar también que el porcentaje de composición del PP se divide en una proporción 50/50 de PP reciclado y PP ramificado, comentados anteriormente en el apartado 3.

Para la realización de las mezclas, en primer lugar, debíamos dejar a secar el compuesto de APP en una estufa con circulación de aire forzado *J.P. Selecta modelo Dry-Big 2003740* durante como mínimo 4 horas a unos 90 °C. Esto se debe a que el aditivo tiene

un gran caràcter higroscòpic, es decir, tiene tendencia a absorber la humedad; y podría dificultar el correcto procesamiento de las diferentes mezclas.



Figura 4-1: Imagen de la estufa J.P. Selecta modelo Dry-Big 2003740.

Una vez todos los componentes están listos, se preparaban las diferentes cantidades partiendo de una masa total de 45 g. Se escoge esta masa ya que es el óptima para el mezclador interno *Brabender Plasti-Corder modelo 5EHT*^[30] que posee una cámara de aproximadamente 50 cm³ de capacidad. Dentro, la cámara cuenta con tres zonas de control de temperatura que nos permitirán realizar la mezcla a una temperatura regulada y además encontramos dos husillos helicoidales contrarrotatorios los cuáles facilitarán la mezcla de los componentes. Todo este sistema puede ser controlado manualmente o a través del ordenador, desde el cuál se puede graficar la temperatura real de la mezcla gracias a otro sensor dentro de la cámara y el par ejercido por los husillos.

Después de varios intentos, se regularon las condiciones óptimas para la mezcla de los componentes. Para evaluarlo, se hicieron previamente algunas muestras a diferentes temperaturas intentando no llegar a una temperatura real no más alta de los 180 °C, ya que componentes como el Arboform® o el APP no llegaran a degradarse. Como el mezclador solo tiene una pequeña abertura para ir introduciendo los materiales, el orden también es un factor importante. Primero se introducía la base polimérica que es la más fácil de fundir y poco después el Arboform®. Para continuar tirando los otros componentes hay que esperar que la mezcla anterior esté por encima de los 160 °C, ya que sino la máquina empieza a expulsar el material ya que no puede mezclarlo. Una vez se llega a la temperatura indicada se añaden los aditivos. En este caso se han vertido a la

vez ya que como se ha dicho, el APP es propenso a empezar a degradarse a medida que aumenta la temperatura y al igual que el Arboform®. Una vez se tienen todos los componentes dentro se cierra la cámara con la ayuda de un peso y se espera a que la mezcla se estabilice. Finalmente, siguiendo el orden descrito y variando las temperaturas y velocidades se obtuvo un resultado satisfactorio en las siguientes condiciones:

- Velocidad: 20 rpm durante el mezclado previo, 40 rpm hasta estabilizarse.
- Temperatura: 168 °C durante el mezclado previo, 165 °C hasta estabilizarse.



Figura 4-2: Imagen del mezclador interno *Brabender Plasti-Corder modelo 5EHT*

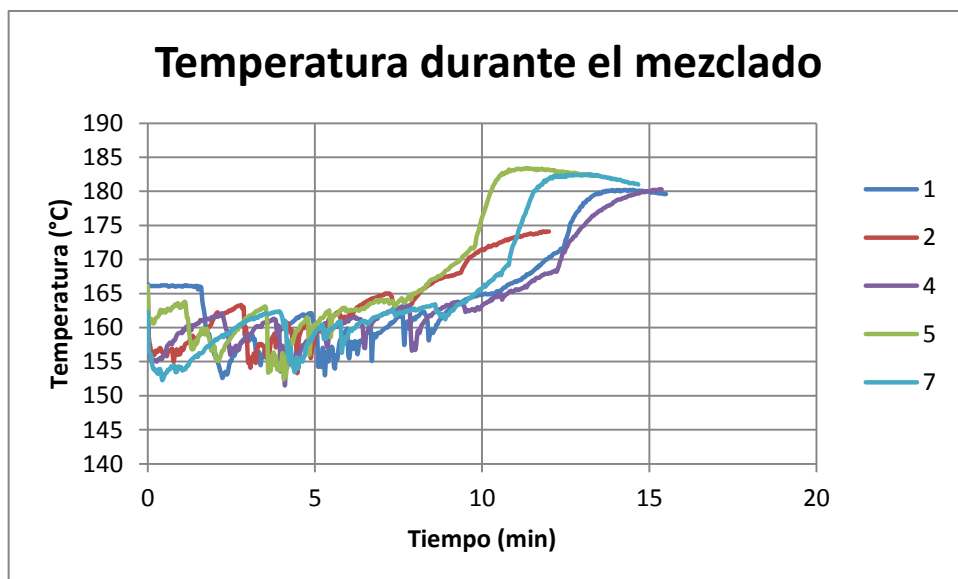


Figura 4-3: Gráficas de la temperatura real de algunas muestras durante el mezclado

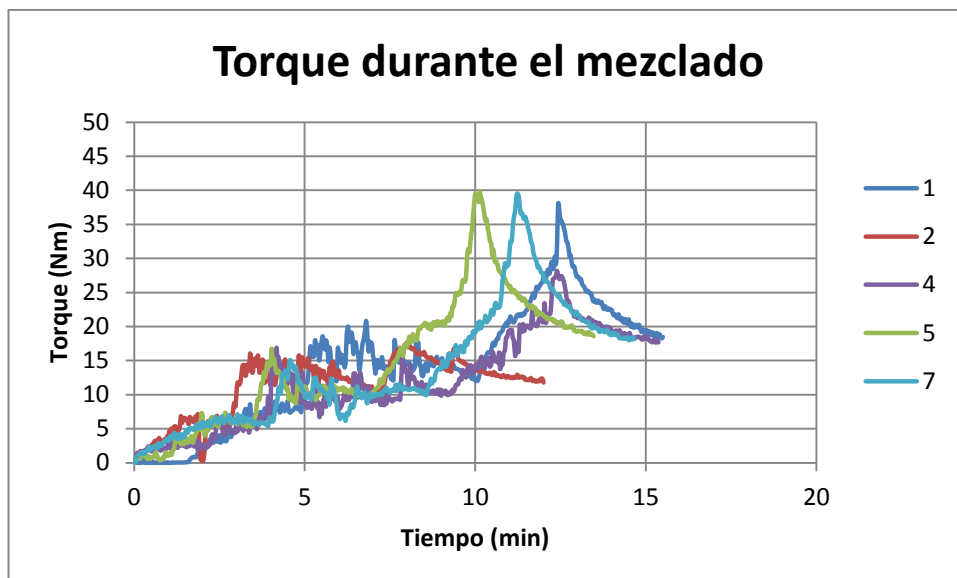


Figura 4-4: Gráficas del torque transmitido por los husillos durante el mezclado.

Este procedimiento fue controlado en todo momento a través del ordenador, como a se puede observar en las anteriores gráficas. En la primera etapa, como ya se ha comentado, se introduce el PP y Arboform®. Como puede observarse en las gráficas, durante este proceso la temperatura sube y baja a medida que entra nuevo material al igual que el par producido por los husillos, ya que el material sin fundir entra a temperatura ambiente. En la segunda etapa del mezclado, es decir, a partir de la adición del APP, talco y sílice que se añaden en forma de polvo, tanto la temperatura como el par producido sufren una pronunciada subida. Destacar sobretodo que la cantidad de sílice es determinante en este proceso, viendo las mayores subidas en las mezclas con mayor proporción de sílice y menores en la mezcla 2, la cual no contiene sílice. Esto es debido a que la introducción de este aditivo endurece la mezcla, produciendo más fregamiento y resistencia frente a los husillos. Finalmente, en la última etapa, se cierra la cámara y se puede observar una segunda subida en ambas gráficas debida al incremento de la velocidad y la posterior estabilización de ambos, marcando el final del proceso de mezclado. Destacar también que la temperatura no llega a superar los 185 °C, llegando a un máximo de 183 °C.

4.2. Preparación de los precursores sólidos

Por último, una vez recuperado las mezclas obtenidas y para obtener los sólidos para realizar los diferentes ensayos, se moldean por compresión en una prensa de platos calientes *IQAP LAP PL-15* [30]. Para ello se usa una placa cuadrada con un molde circular de 3 mm de espesor y 73,5 mm de diámetro, junto con otras dos placas de hierro que se colocan en ambos lados del molde. Se colocan adicionalmente dos láminas de papel de

aluminio en ambos lados para evitar la adhesión del material en la placa. La prensa en sí consta de dos placas con control de temperatura y otra zona de refrigeración debajo para el enfriamiento posterior del molde. Además, se puede regular analógicamente la presión a la cual se somete el molde.

Así pues, después de probar con temperaturas de 165 °C a 175 °C, la temperatura de moldeo se fija en 172°C. Esto se debe otra vez, para evitar la degradación del Arboform® que contiene el compuesto. Primeramente se empieza a prensar, controlando manualmente y sin ejercer presión de más el material, para que se funda y se vaya compactando uniformemente. Una vez la muestra tiene un grosor parecido al molde, se empieza a comprimir y descomprimir la muestra controlando la presión. Empezando desde 10 bar, se somete a compresiones de 5 segundos y descomprimiendo, subiendo gradualmente hasta 55 bar dónde se mantiene durante 1 minuto. Una vez ha pasado este tiempo, se pasa a la zona de refrigeración donde se enfría el molde durante 30 segundos aproximadamente a 55 bar de presión.



Figura 4-5: Imagen de la prensa de platos calientes IQAP LAP PL-15.

Una vez obtenido el disco moldeado, se acaba de mecanizar eliminando las rebabas o restos que hayan quedado obteniendo la muestra preparada para su posterior caracterización frente al fuego. Se mide también el espesor y el diámetro del disco así como su peso.

4.3. Preparación de las espumas por disolución de CO₂

La proceso de espumación de los discos obtenidos en la prensa se realizará por disolución de CO₂ en un reactor autoclave Büchi AG modelo *Büschiglassuster stirrer vessel type 3* ^[30]. Este equipo se conecta a una bombona de CO₂ líquido a través de un

sistema de compresión que ajustará la presión del gas que se introducirá dentro del reactor. Con este, podemos controlar la temperatura y observar la presión en todo momento del proceso. La espumación de los discos se hará en molde abierto, es decir sin ningún tope que restrinja el crecimiento del disco durante el proceso.

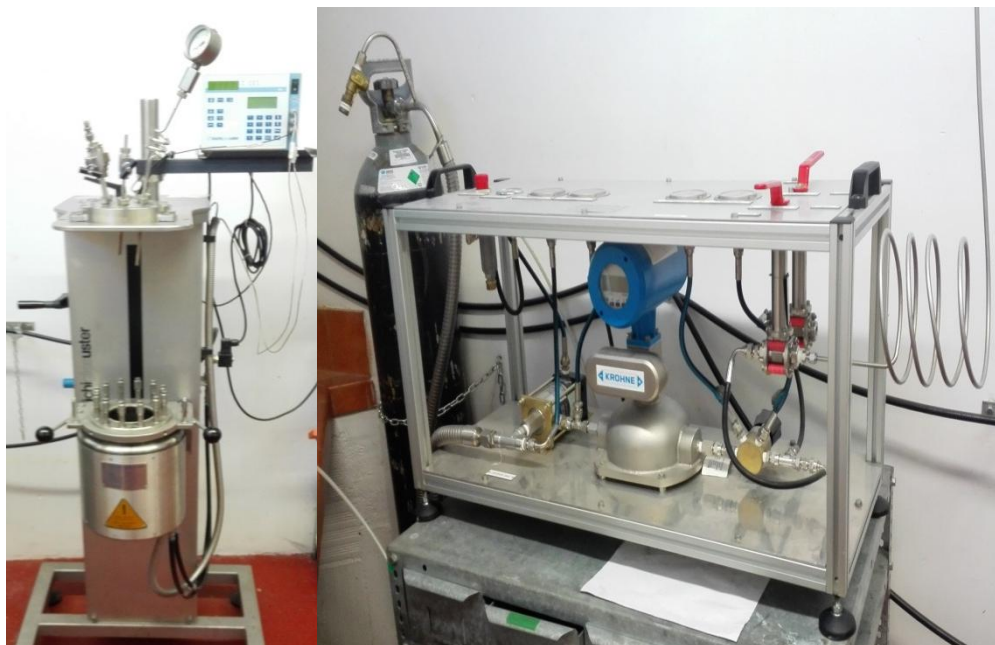


Figura 4-6: A la derecha el reactor autoclave *Büschiglassuster stirrer vessel type 3* y a la izquierda el sistema de compresión.

El proceso consta de tres partes destacadas. La primera es la colocación del precursor sólido dentro del reactor autoclave su cierre. Tenemos que asegurarnos que está bien atornillado y cerrado ya que este tipo de equipos trabajan a altas presiones y un mal cierre de la cámara puede suponer un grave accidente. Una vez se ha asegurado el cierre del reactor, procedemos a la introducción del CO_2 a través de un sistema de compresión que nos ayudará a regular la presión y temperatura para evitar un aumento brusco de la presión de CO_2 , en este caso las condiciones son de introducción del CO_2 son de $60\text{ }^\circ\text{C}$ y 100 bar. En la segunda etapa, aumentamos la temperatura hasta $155\text{ }^\circ\text{C}$ para llegar a las condiciones de saturación ($155\text{ }^\circ\text{C}$, 190 bar) para la disolución del sólido con el CO_2 ; esta etapa dura unos 30 minutos. Finalmente, al pasar este tiempo empieza la etapa de despresurización del CO_2 para la espumación del material. Partimos de una temperatura de $145\text{ }^\circ\text{C}$ y 180 bar de presión y se aplica una despresurización rápida hasta 0 bar. Una vez acaba el proceso dejamos enfriar el equipo y podemos recoger la espuma. En total, la espumación de un disco dura aproximadamente 2 horas.

4.3.1. Estimación de la cantidad de CO₂ disuelta

De la misma manera que se prepara la espuma, para realizar una estimación de la cantidad de CO₂ disuelta en el precursor sólido debemos introducir y disolver la muestra a las condiciones de espumación (T=155 °C, P=190 bar, t = 2h) con la diferencia que al alcanzar el tiempo de saturación se enfría el sistema presurizado sin liberar el CO₂, es decir sin espumar la muestra, hasta temperatura ambiente. Entonces se descomprime lentamente el CO₂, se abre el reactor y rápidamente pesamos el disco. La diferencia entre la masa del disco saturado y antes de colocarlo en el reactor nos dará la cantidad de CO₂ disuelto.

4.4. Caracterización de los precursores sólidos y de las espumas

4.4.1. Calorimetría de cono

Para la caracterización del comportamiento de los compuestos sólidos frente al fuego se utiliza el equipo de calorimetría de cono de la marca *INELTEC* modelo *BECC* ^[30] siguiendo la norma ISO 5660-1 (*Reaction to fire tests – Heat release, smoke production and mass loss rate – Part 1: Heat release rate (cone calorimeter method)*). El primer paso que hay que hacer es encender la máquina y la turbina, y esperar hasta que el nivel de oxígeno se estabilice, este procedimiento suele tardar entre 30-40 minutos. Al comprobar que está estabilizado, hay que calibrar el equipo para que la concentración de oxígeno se quede constante en 20,95%. Una vez calibrado, se procede a encender las resistencias del cono, y se espera que se llegue a los 600 °C. El calentamiento de las resistencias suele tardar también entre 30-40 minutos. Antes de empezar el ensayo, hay que asegurarse que la extracción del equipo está en marcha. Mientras se espera que el equipo alcance las condiciones necesarias, se prepara la muestra envolviéndola con papel de aluminio por la parte inferior (se debe pesar el disco otra vez con el aluminio) y dejándola encima de un porta-muestras cuadrado de 100 mm de lado con una densa capa de lana de vidrio que aísla la muestra y evita la expansión del fuego si el material sobresale del envoltorio de aluminio.

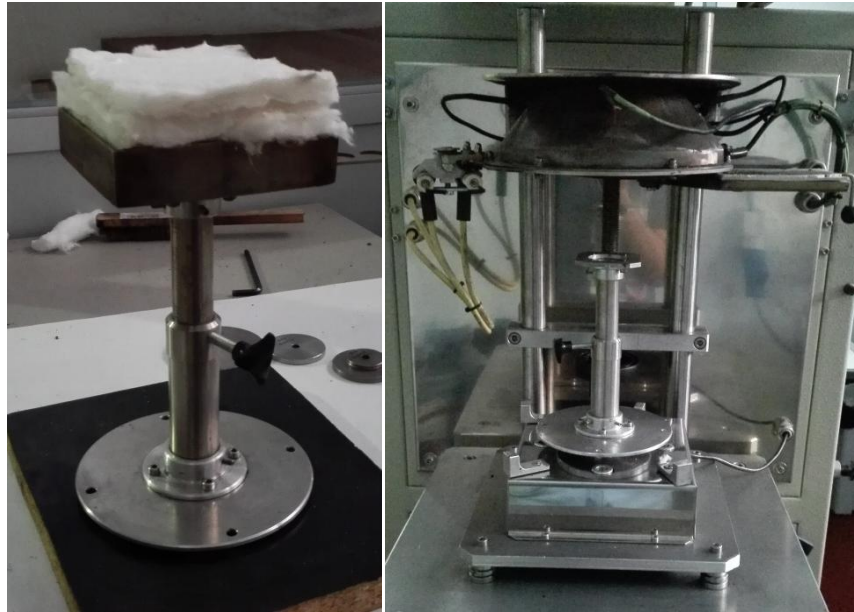


Figura 4-7: A la izquierda el porta-muestras, a la derecha el montaje del equipo.

Una vez se cumplen todos los requisitos se coloca la muestra bajo el cono donde hay una báscula que controla el peso de la muestra durante el ensayo y se protege del calor desprendido por las resistencias con una placa cerámica. Empieza entonces el ensayo, esperando unos 60 segundos para que las resistencias transfieran una potencia de irradiación de 35 kW/m^2 . Inmediatamente después se retira la placa cerámica y se coloca un encendedor eléctrico que produce un chisporroteo. El material empieza a descomponerse y el tiempo que tarda en encenderse la llama desde el inicio de la creación de chispas es el tiempo de ignición (*TTI – Time To Ignition*). Una vez el material empieza a quemar se retira el encendedor y se observa la muestra hasta que se apague cualquier rastro de llama. Durante todo este tiempo el equipo registra la cantidad de calor desprendido por la muestra (*HRR – Heat Rate Release*) frente al tiempo, desde que empezó la descomposición del material con el encendedor hasta que se decida pararlo. En este caso, como se ha dicho anteriormente, el ensayo no termina hasta que la muestra deje completamente de quemar.

Una vez ha terminado el ensayo se retira la muestra con cuidado y se comprueba el peso final de esta, así como recoger los datos obtenidos con el ensayo. A parte del *TTI* o el *HRR*, también se obtienen otros datos como el *PHRR* (*máximum peak of HRR*). Calculamos el *HRR/A* de las muestras usando calculando el área de un disco de 73,3 mm de diámetro.

4.4.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Gracias al SEM (*Scanning Electronic Microscopy*) podemos obtener imágenes de más de 1000 aumentos de la superficie del material. Su funcionamiento se basa en aplicar un haz de electrones a la muestra, los cuáles al reflectarse se miden la cantidad de electrones recibidos y se obtienen las características fotos en escala de grises. Antes pero, se debe preparar las muestras para poder colocarlas dentro del microscopio electrónico.

Para ello, se colocan las muestras que quieren observarse encima de un pequeño disco metálico y se posicionan con la ayuda de un adhesivo conductor de carbono. Después deben meterse en el desecador para eliminar los rastros de humedad y posteriormente, se metaliza la superficie depositando una fina capa de oro en una atmósfera de argón usando un *Sputter Coater* de la marca *BAL-TEC modelo SCD005*. Antes de introducir la muestra en la máquina, se debe hacer el vacío y dejar que el oro pulverice. Con este procedimiento conseguimos que el material no conductor pueda reflejar el haz de electrones que lanza el microscopio electrónico, de otra forma las muestras no conductoras absorberían los electrones cargándose y no se obtendría ninguna imagen.

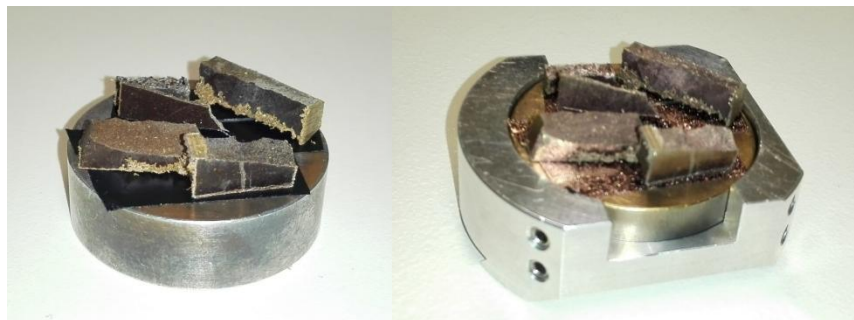


Figura 4-8: Muestras antes (izquierda) y después (derecha) de ser metalizadas.

Una vez obtenemos las muestras preparadas, podemos introducirlo dentro microscopio electrónico. El equipo que usaremos es de la marca *JEOL* modelo *JSM- 560*. Este está controlado por una software y una serie de mandos con los que podemos mover, girar y rotar la muestra para encontrar el punto que queremos observar. También se puede regular el número de aumentos necesario de la imagen. Más tarde las imágenes procesadas pueden obtenerse sin ningún problema del ordenador. Esta tarea será realizada por personal autorizado y cualificado.



Figura 4-9: Imagen del equipo JEOL JSM-5610.

4.4.3. Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico de la pieza nos permite analizar la pérdida de material durante el incremento constante de temperatura, y conocer así las diferentes temperaturas de fusión de los compuestos así como el porcentaje de residuo final. El TGA que se utilizará en este estudio es el *Mettler Toledo DSC 1 Star System*.^[30]

Antes pero, se debe preparar la muestra ya que debe introducirse dentro de una cápsula cerámica de 6 mm de diámetro y 4,5 mm de altura. La muestra aparte de ser suficientemente pequeña para que quepa en la cápsula debe pesar aproximadamente 10,5 mg. Para la preparación de la muestra nos ayudamos de unas pinzas y vamos cortando hasta obtener un pequeño cubo. No se debe tocar la superficie de este con las manos y debemos de quitar cualquier rastro de la capa superficial inicial del compuesto. Con la ayuda de una báscula de alta precisión controlamos de no reducir ni sobrepasar el peso necesario.



Figura 4-10: Imagen del equipo de TGA modelo *Mettler Toledo DSC 1 Star System*.

Este equipo puede trabajar en aire o nitrógeno como atmósfera de trabajo, en este caso se trabajará con atmosfera de nitrógeno. Para la preparación de la cámara se debe encender el equipo unas 2 h antes del ensayo la primera vez, por eso es recomendado realizar todos los ensayos con la misma atmósfera la misma semana y no variar hasta haber terminado con todos. Una vez tenemos el equipo y la muestra preparada, la introducimos dentro de la cápsula y está dentro de la propia TGA. Con la ayuda del software controlamos la temperatura de inicio y final del ensayo, en este caso las condiciones van de 30 – 1000 °C a una velocidad de 10 °C/min. El tiempo de duración del proceso en este caso es de unos 100 minutos. Al finalizar el análisis recogemos la cápsula cerámica la cual se lavará con ácido nítrico y se introducirá en el horno a 1000 °C para prepararse en un próximo uso.

4.4.4. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Con el DSC podemos obtener las temperaturas de fusión y cristalización del compuesto, así como la cantidad de energía necesaria para fundir o cristalizar el material. Comparando estos datos con las entalpías de fusión y cristalización de los materiales puros podemos saber el grado de cristalinidad del compuesto. Este ensayo se trata de colocar una pequeña cantidad de la muestra en el equipo mientras se hace un barrido de temperatura. El equipo tiene dos cámaras, una vacía y la otra con la muestra, de manera que en todo momento compara el calor de ambas cámaras para captar el calor desprendido o absorbido por la muestra.

La realización de este ensayo solo necesita de entre 5-6 mg de la muestra. Igual que en la TGA es importante no tocar la muestra directamente con las manos así que se debe

manipular usando pinzas y una pequeña cuchilla para cortar la muestra. Esta pequeña cantidad se depositará en unas cápsulas de 6,7 mm de diámetro y un 1,5 mm de alto (*Perkin-Elmer ALUM 0219-0041*) y se sellan usando una placa del mismo material que la cápsula. El equipo DSC utilizado es de la empresa *TA Instruments* modelo *Q2000*.

Controlaremos las condiciones del ensayo con la ayuda de un software con el cuál extraeremos los datos obtenidos. En este caso, se realizará un estudio de tres fases: un primer calentamiento (de 30 a 200°C), enfriamiento (de 200 a 30°C), y un segundo calentamiento (de 30 a 200°C), todas las fases a una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 10 °C/min.

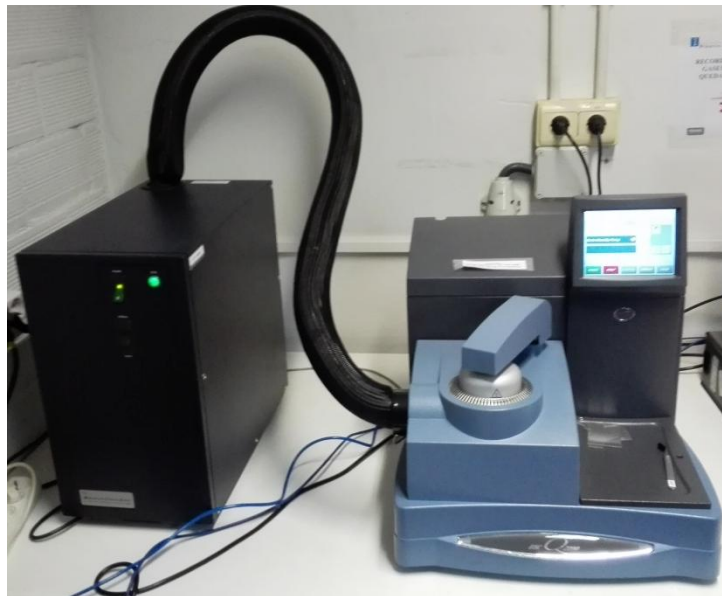


Figura 4-11: Imagen del equipo de DSC modelo *TA Instruments Q2000*.

4.4.5. Análisis térmico mecánico-dinámico (DMTA)

Para el análisis térmico mecánico-dinámico de los compuestos debemos preparar unas probetas de 35,5 mm de largo y 12,5 mm de ancho aproximadamente. Para ello utilizaremos la sierra de cadena y las limas que encontraremos en el taller mecánico. Es muy importante que todas las probetas que se realicen tengan las mismas medidas.

Cuando ya tenemos mecanizadas las probetas, mediremos su espesor y masa antes de introducirlas en el DMTA. El equipo DMTA usado es de la marca *TA Instruments* modelo *Q800*^[30]. El tipo de ensayo que se realizará en este ensayo es de una barra empotrada simple. Se le aplicará un esfuerzo mecánico cíclico de 1 Hz de frecuencia a la probeta mientras se realiza un barrido de temperatura manteniendo una deformación constante de 0.02%. Una bombona de nitrógeno líquido ayudará a regular el incremento de temperatura del equipo.



Figura 4-12: Imagen del equipo de DMTA modelo *TA Instruments Q800*.

Antes de introducir la probeta debemos calibrar el equipo, luego con la ayuda de un destornillador mecánico para aplicar el mismo par en todos los ensayos y colocamos la probeta en el equipo. Con la ayuda del software configuramos las condiciones del ensayo así como controlarlo en todo momento. En este caso, se aplicará un rango de temperatura de $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ (velocidad de calentamiento: $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$) y el tiempo total de cada uno de los experimentos es de unos 100 minutos aproximadamente. Al finalizar, extraemos los datos obtenidos desde el mismo software.

5. Resultados

5.1. Estudio de la densidad de los componentes sólidos

A continuación, encontraremos los datos correspondientes a los discos obtenidos de las diferentes composiciones descritas en el apartado 4.1 de la memoria. Para diferenciar los discos usados en los ensayos, nos referiremos a ellos como MXDX, dónde en la X irá el número de mezcla y el disco respectivamente:

Mezcla	nº	Masa [g]	Diámetro [mm]	Espesor [mm]	Densidad [kg/m³]
PP	1	12,690	73,1	3,4	889,320
PP+Arboform	1	16,670	73,4	3,54	1112,885
1	1	18,764	73,3	3,60	1235,165
	2	19,151	73,2	3,83	1188,500
2	1	18,563	73,3	3,56	1235,664
	2	17,524	73,4	3,30	1254,639
3	1	20,066	73,4	3,74	1267,965
	2	19,675	73,3	3,66	1273,901
4	1	19,424	73,3	3,73	1234,048
	2	18,979	73,3	3,61	1245,857
5	1	22,203	73,3	4,11	1280,183
	2	21,522	73,2	3,93	1299,880
6	1	21,099	73,3	3,98	1256,264
	2	20,057	73,4	3,86	1227,995
7	1	21,951	73,3	4,13	1259,524
	2	19,045	73,3	3,63	1243,302
8	1	20,291	73,3	3,90	1232,937
	2	18,232	73,3	3,58	1206,850

Tabla 5-1: Tabla de los discos de las muestras preparados.

La diferencia de espesores entre los diferentes discos depende de su prensado, pero no afecta del todo a las densidades del material. Para obtener una mejor comparativa de los valores de la densidad de las diferentes composiciones se hace la media de los discos preparados por cada una de las mezclas. Aquellos discos que en el proceso se ha visto que el resultado difiere mucho de los otros por problemas durante el proceso de mezclado han sido descartados en la comparación de resultados.

En la siguiente tabla están las densidades medias de cada mezcla ya ordenadas de menor a mayor densidad:

Mezcla	ρ [kg/m ³]	PP/Arboform/Sílice/Talco/APP [%]
PP	889,320	100 / 0 / 0 / 0 / 0
PP+Arb.	1112,885	37,5 / 62,5 / 0 / 0 / 0
1	1211,833	35 / 50 / 10 / 5 / 0
8	1219,894	35 / 35 / 10 / 0 / 20
4	1239,952	35 / 35 / 5 / 5 / 20
6	1242,130	30 / 45 / 5 / 0 / 20
2	1245,152	30 / 45 / 0 / 5 / 20
7	1251,413	30 / 40 / 10 / 0 / 20
3	1270,933	30 / 40 / 5 / 5 / 20
5	1290,032	30 / 35 / 10 / 5 / 20

Tabla 5-2: Mezclas ordenadas de menor a mayor densidad y su composición.

Ahora, con estos datos es más fácil ver que aquellas mezclas con mayor carga de aditivos tienen mayor densidad que aquellas sin carga. También vemos que la proporción entre el PP y el Arboform® juega un importante papel ya que las muestras con mayor cantidad de polímero tienen menor densidad. Entre los diferentes aditivos el APP no puede comentarse ya que casi todos contienen la misma cantidad, mientras que las micropartículas de talco aportan más peso a la mezcla que la sílice.

5.2. Caracterización de los sólidos frente al fuego

Después de analizar el comportamiento frente al fuego de los compuestos a partir de la calorimetría de cono, los resultados obtenidos fueron bastante notables. Antes pero de ver los resultados de las mezclas, se debe comentar el comportamiento de los dos discos de referencia que no contienen ningún aditivo:

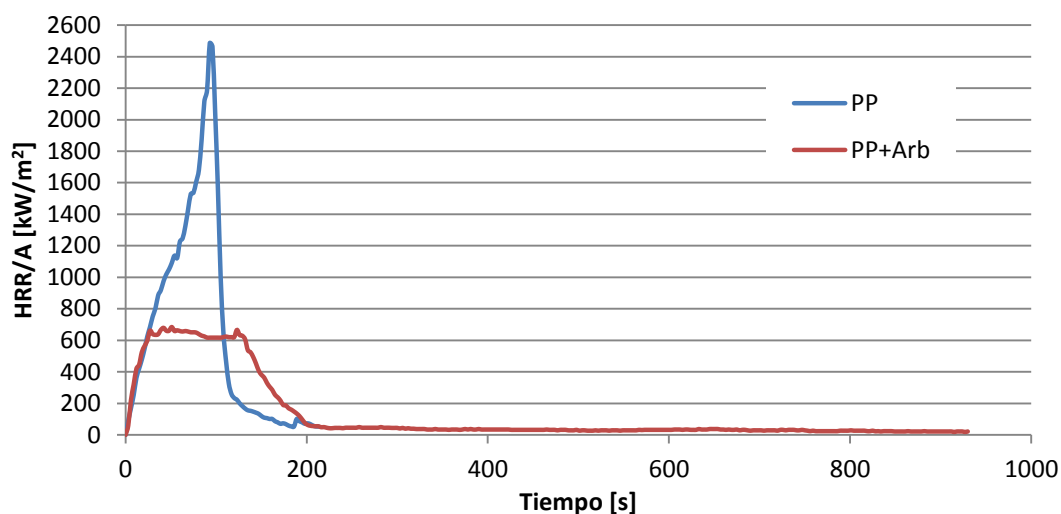


Figura 5-1: Gráfico de los resultados del cono con las muestras de referencia.



Figura 5-2: Residuos de los discos de PP y PP+Arboform®.

Como se observa en la gráfica, la diferencia entre la muestra con carga ligninocelulósica y sin ella es significativamente mayor. La muestra que solo contiene polímero se quema mucho más rápido y desprende más energía que la muestra que solo contiene Arboform® aparte del polímero, la cual continua quemando en ascuas durante 15 minutos. Vemos también en los residuos que donde había el disco de PP no queda apenas material, mientras que en el disco con Arboform® queda un residuo ligero que corresponde a las fibras naturales del material. Con estos resultados en mente, pasamos a ver las gráficas y residuos con los aditivos retardantes de llama:

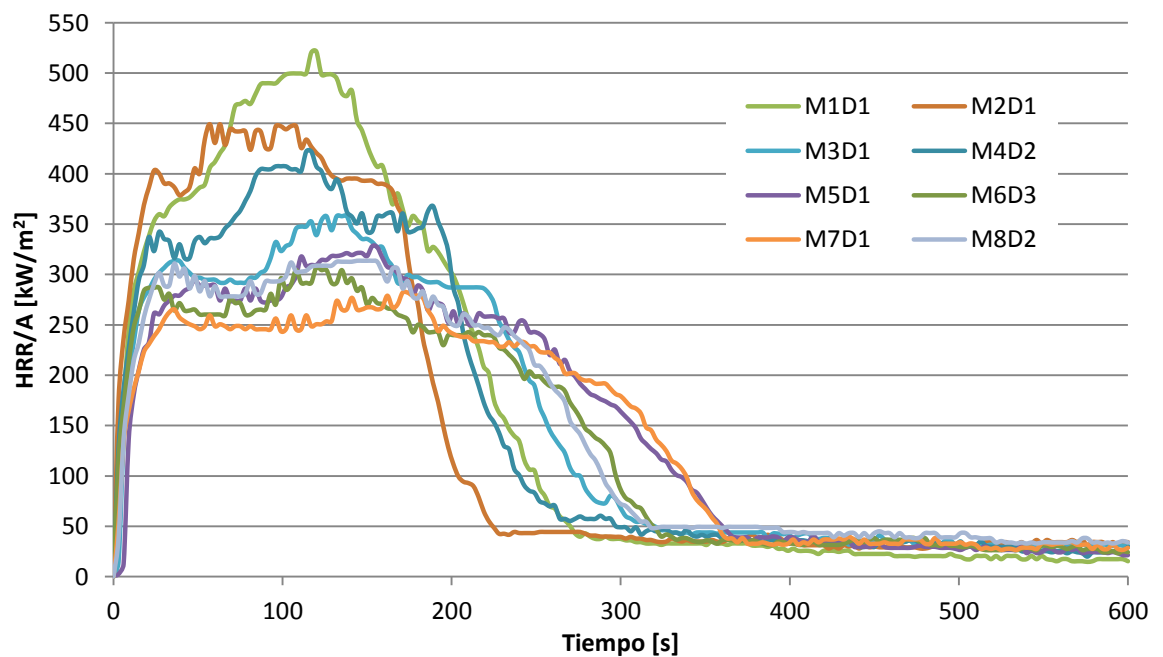


Figura 5-3: Gráfico de los resultados del cono de las diferentes mezclas.



Figura 5-4: Residuos de los discos M1D1 y M2D1.



Figura 5-5: Residuos de los discos M3D1 y M4D2.



Figura 5-6: Residuos de los discos M5D1 y M6D3.



Figura 5-7: Residuos de los discos M7D1 y M8D2.

Uno de los primeros puntos que se puede observar en las gráficas es como la presencia de APP disminuye notablemente el máximo pico de calor, teniendo en cuenta que solo en este gráfico solo hay ausencia de APP en la mezcla 1. En cambio, la adición de talco no ha parecido del todo satisfactoria ya que, las mezclas 2, 3, 4 y 5 que lo contenían han presentado valores máximos más altos que en las mezclas donde no hay talco. Esto puede ser debido a que la esta pequeña carga adicional de talco obliga a reducir el porcentaje de Arboform® haciendo que el calor producido por la matriz polimérica sea un poco más dominante sobre el que produce las cargas lignocelulósicas, aparte de favorecer la formación de grietas en el material durante su combustión. En cambio la adición de sílice ha ayudado a mantener mejor cohesionado los restos y las gráficas del calor desprendido presentan una progresión más suave y de menor valor. En general pero, se puede apreciar una diferencia favorable respecto los resultados de los materiales de referencia sin aditivos. Finalmente, añadir que aunque se haya cortado la gráfica a los 10 minutos, las muestras siguen quemando hasta los 20-30 minutos.

Observando los residuos, a primera vista podemos comprobar claramente la diferencia entre la muestra sin APP (M1D1) y las demás, la cual no ha llegado a carbonizar aunque presenta un residuo compacto bastante frágil y blando. A diferencia de los resultados en las gráficas, en este aspecto son las muestras con cargas de talco (M2D1, M3D1, M4D2 y M5D1) las que han protegido mejor el material ya que se ha creado una capa carbonácea más gruesa y dura en comparación con las muestras sin cargas laminares de talco las cuales presentan unos residuos más grisáceos. También destacar la presencia de sílice en las mezclas, que ha ayudado a producir un residuo más rígido, y solo aquellos discos con un 10% de sílice han conseguido unos residuos más compactos, una de las principales causas para reducir el calor desprendido durante la combustión del compuesto.

En la siguiente tabla se pueden ver los resultados mejor desglosados:

Mezcla	PP/Arboform/Sílice/Talco/APP [%]	TTI [s]	m_f/m_i [%]	PHRR [kW/m^2]
7	30 / 40 / 10 / 0 / 20	36	23,461	282,024
6	30 / 45 / 5 / 0 / 20	16	18,532	307,498
8	35 / 35 / 10 / 0 / 20	33	23,415	313,660
5	30 / 35 / 10 / 5 / 20	32	31,563	328,068
3	30 / 40 / 5 / 5 / 20	33	24,733	357,856
4	35 / 35 / 5 / 5 / 20	29	24,474	422,010
2	30 / 45 / 0 / 5 / 20	13	21,478	449,280
1	35 / 50 / 10 / 5 / 0	36	16,191	521,321
PP+Arb.	37,5 / 62,5 / 0 / 0 / 0	3	0,966	684,620
PP	100 / 0 / 0 / 0 / 0	15	0,397	2485,463

Tabla 5-3: Tabla comparativa de las mezclas y su comportamiento frente al fuego.

Como se ha comentado previamente, ahora podemos ver más claramente como aunque hayan tenido menores valores de pico las mezclas 6, 7, y 8 que no contienen cargas laminares de talco, presentan menor cantidad de material restante respecto el inicial que aquellas con talco. También destacar como en las muestras con igual o parecida proporción de aditivos, aquellos con mayor proporción de polímero han presentado resultados ligeramente mayores que las muestras con menor presencia de PP.

Visto los resultados finales y a partir sobretudo del resultado de las gráficas se ha escogido la mezcla 7 para espumar que es la que presenta menor PHRR.

5.3. Estudio de la densidad y crecimiento de las espumas

Una vez escogida la mezcla número 7 se volvió a preparar una serie de discos para su posterior espumación. Estos fueron los discos obtenidos:

Mezcla	nº	Masa [g]	Diámetro [mm]	Espesor [mm]	Densidad [kg/m^3]
7	3	19,231	73,3	3,59	1269,432
	4	19,632	73,3	3,63	1281,622
	5	19,416	73,3	3,65	1259,201
	6	18,381	73,3	3,44	1266,231
	7	19,003	73,3	3,54	1270,024
	8	18,568	73,3	3,50	1257,185
	9	18,751	73,3	3,52	1262,362

Tabla 5-4: Tabla de los discos preparados para espumar.

De los varios discos que se prepararon, se descartaron aquellos con algunas irregularidades en la superficie que pudieran dificultar su espumación y se usarán para complementar los otros ensayos. Finalmente solo tres de los discos (nº 3, 5, 9) se consiguieron espumar sin que se rompieran durante el proceso, lo que confirma que la

adición de gran cantidad de los aditivos dificulta sustancialmente la capacidad de espumar de los polímeros.

Durante el procesamiento de las espumas, al ver el crecimiento tan leve y dificultoso que sufría el material se decidió hacer una estimación de la disolución de CO₂ en el material. En concreto se utilizó el disco nº 7:

- Masa del disco antes de la saturación: 19,003 g
- Masa del disco después de la saturación: 19,640 g

Calculando la diferencia entre los dos pesos y dividiendo entre el peso del disco antes de estar saturado obtenemos el porcentaje en peso de CO₂ disuelto en la muestra:

- % en peso de CO₂ disuelto: 3,352%

Pero en este caso, este parámetro tampoco nos dice mucho ya que solo la parte polimérica del compuesta es la que puede espumarse así que calculamos el porcentaje de CO₂ disuelto en el polímero. Para calcular el % en peso del CO₂ disuelto en el polímero se ha de tener en cuenta que un 30% del Arboform® de la formulación es lignina, es decir, que se puede considerar ese porcentaje como polímero, más la propia matriz:

$$\frac{19,640 - 19,003}{19,003 \cdot (0,3 + 0,3 \cdot 0,4)} \cdot 100 = 7,981\%$$

- % en peso de CO₂ disuelto en el polímero: 7,981%

Este resultado nos viene a decir que debido a la elevada cantidad de cargas minerales y refuerzos del material se dificulta notablemente la disolución del dióxido de carbono en la muestra sólida, por eso las espumas que se obtienen son tan densas.

De entre las espumas obtenidas, se escogieron los discos 5 y 9 para hacer un estudio del crecimiento y la densidad de dichas espumas, y comparar mejor la diferencia de densidades con sus precursores. Para calcular el porcentaje de crecimiento por espumación de las muestras se hizo la media del espesor entre tres puntos distinto del disco y se dividió entre el espesor anterior. Al igual que en los discos nos referiremos a las espumas con el código FXDX, indicando la mezcla y el número del disco. Estas fueron las medidas y densidades de las espumas obtenidas:

Espumas	e ₁ [mm]	e ₂ [mm]	e ₃ [mm]	e _{medio} [mm]	e anterior [mm]	Grado de expansión
F7D5	5,27	5,39	4,98	5,21	3,65	1,43
F7D9	4,48	4,90	4,61	4,66	3,52	1,33

Tabla 5-5: Tabla del crecimiento de las espumas obtenidas.

Espumas	Masa [g]	Diàmetro [mm]	e_{medio} [mm]	Densidad [kg/m ³]
F7D5	20,645	73,3	5,21	939,030
F7D9	19,863	73,3	4,66	1010,092

Tabla 5-6: Tabla de las densidades de las espumas obtenidas.

Disco	Densidad [kg/m ³]
PP	889,320
PP+Arboform®	1112,885
M7D5	1270,024
M7D9	1262,362
F7D5	939,030
F7D9	1010,092

Tabla 5-7: Comparativa de las espumas con sus precursores y discos de referencia.

Comparando ahora las densidades con los discos sin espumar vemos una mínima reducción pero sin llegar a rebajar la densidad del polímero sin la adición de ninguna otra carga o aditivo.

5.4. Caracterización del comportamiento frente al fuego de las espumas

En la caracterización del comportamiento frente al fuego hemos vuelto a quemar otra muestra sólida de la mezcla 7 sin espumar. Los resultados obtenidos son los siguientes:

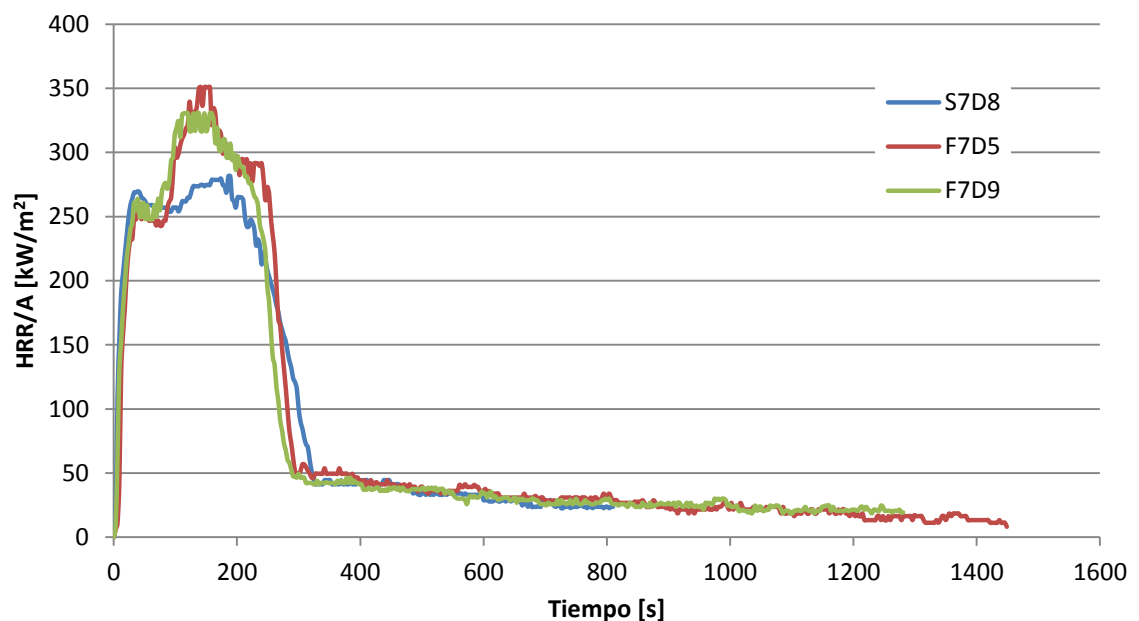


Figura 5-8: Gráfico de los resultados del cono de las espumas y un sólido



Figura 5-9: Residuos del las muestras M7D8 y F7D9.

Para una mejor comparación desglosaremos los resultados obtenidos más destacados:

Disco	TTI [s]	m_f/m_i [%]	PHRR [kW/m^2]
M7D8	43	28,533	281,431
F7D5	37	24,048	350,841
F7D9	36	25,183	330,509

Tabla 5-8: Resultados del calorímetro de cono de las espumas.

Comparando los resultados de las espumas con los previos a los de las diferentes mezclas vemos como el calor desprendido en la combustión de estas sigue siendo menor que la mayoría de las mezclas quemadas anteriormente aunque no menor que su mezcla sin espumar. Durante el experimento se pudo comprobar cómo afecta la deformación de la espuma durante su degradación, ya que el disco F5D5 empezó a doblarse al inicio del experimento obteniendo así unos resultados de pico de calor mayores que la otra espuma (F5D9) igual que un residuo más dañado y agrietado. En comparación al ensayo anterior, el disco M7D8 no llegó a romperse durante el experimento consiguiendo unos mejores resultados respecto los discos anteriores consiguiendo un disco más compacto que dejó de quemar mucho antes que las otras pruebas. También destacar el residuo compacto aunque más frágil de las espumas, como el de la F7D9 que podemos observar en la imagen. Ambos residuos son algo blandos y grisáceos debido a la falta de talco, tal como se comentó en los resultados del ensayo de cono previo.

5.5. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

A partir de la microscopía de barrido se ha podido observar la superficie de rotura de tres muestras: el material de referencia con Arboform® y sin aditivos, una muestra de la mezcla 7 y una de las espumas obtenidas de esa misma mezcla.

Como se puede observar en las figuras 5-10 y 5-11, en la muestra de polipropileno y cargas lignocelulósicas sin aditivos se puede apreciar una buena dispersión y adherencia de las fibras naturales en el polímero que sobretodo ayudará a reforzar de manera uniforme las propiedades mecánicas del material. Si comparamos estas imágenes con las figuras 5-12, 5-13 y 5-14, que corresponden al material ya con menor proporción de Arboform® y con APP y cargas naturales de sílice, vemos una superficie más compacta, algo porosa, donde es más difícil apreciar a pocos aumentos la presencia de fibras naturales. Al acercar más la imagen pero, se puede comprobar que el material sigue presentando una buena cohesión entre los diferentes materiales y aditivos que contiene la mezcla. Así pues, en las figuras 5-13 y 5-14 a parte de la fibras naturales que aporta el Arboform® se aprecian las partículas de APP y las cargas minerales de sílice, que corresponden a las pequeñas piedrecitas esparcidas a lo largo del material.

Aunque la presencia de estos aditivos reduzca ligeramente las propiedades mecánicas del material, la buena dispersión de estos a lo largo del material ayudará en la mejora de la resistencia del compuesto frente al fuego.

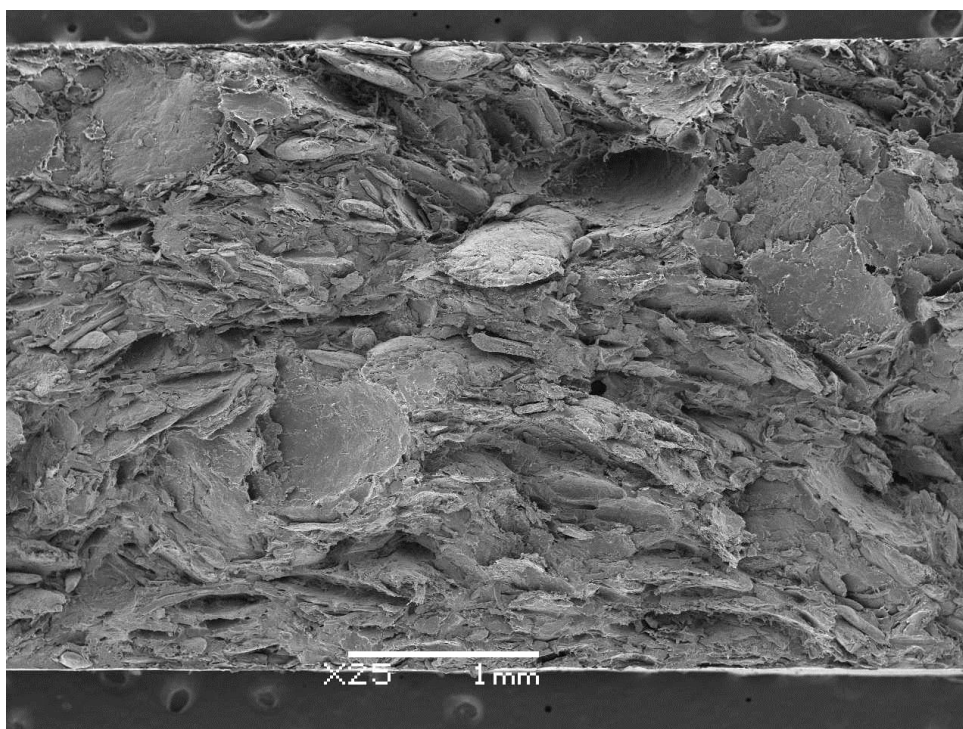


Figura 5-10: Imagen de la superficie de rotura del compuesto sin aditivos.

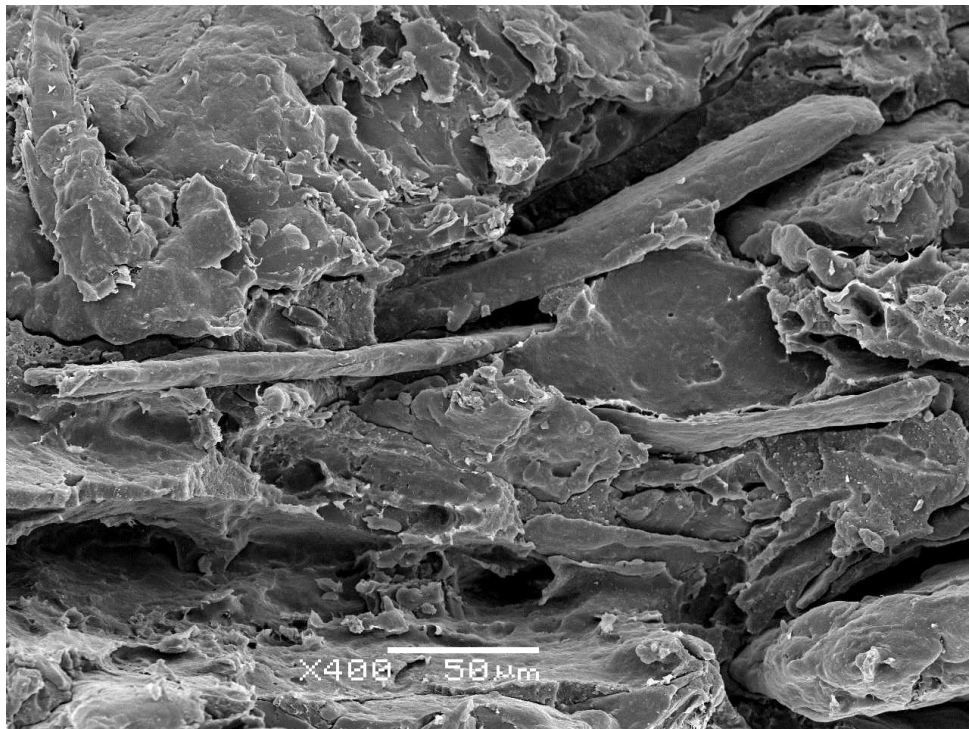


Figura 5-11: Imagen de las fibras dispersas en el disco sin aditivos.

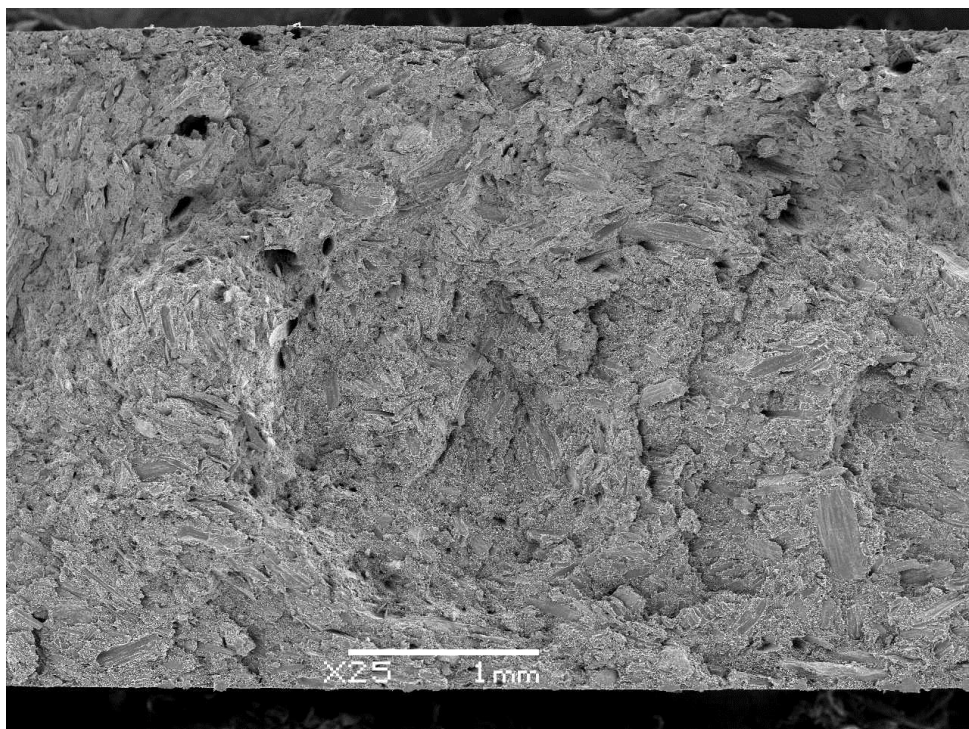


Figura 5-12: Imagen de la superficie de rotura del compuesto sólido 7.

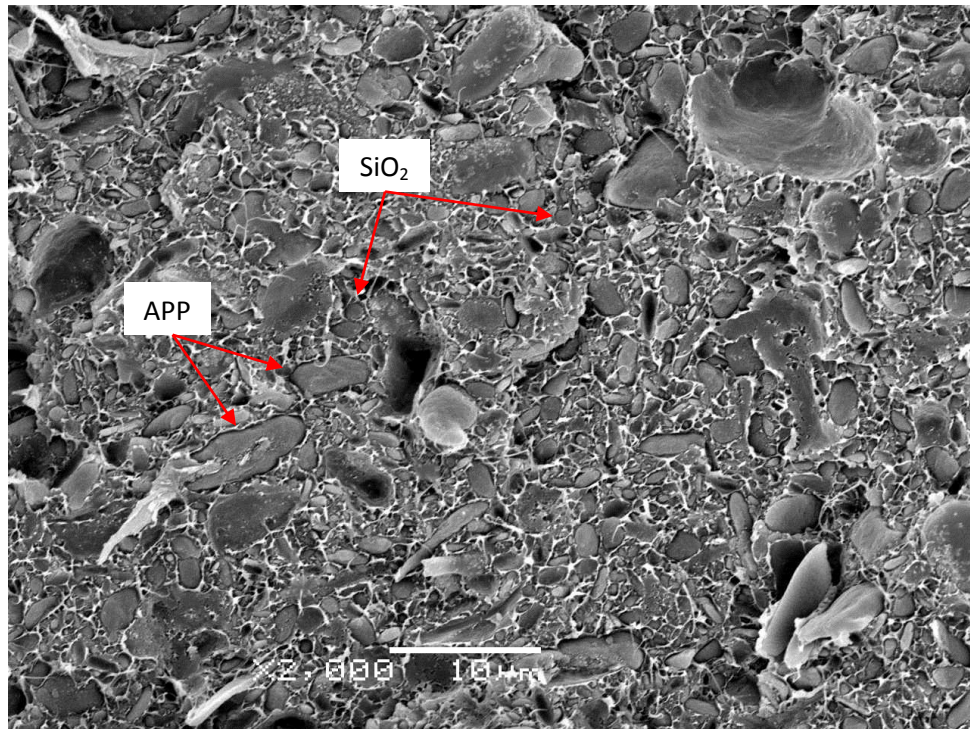


Figura 5-13: Imagen de las cargas dispersas en el compuesto sólido 7.

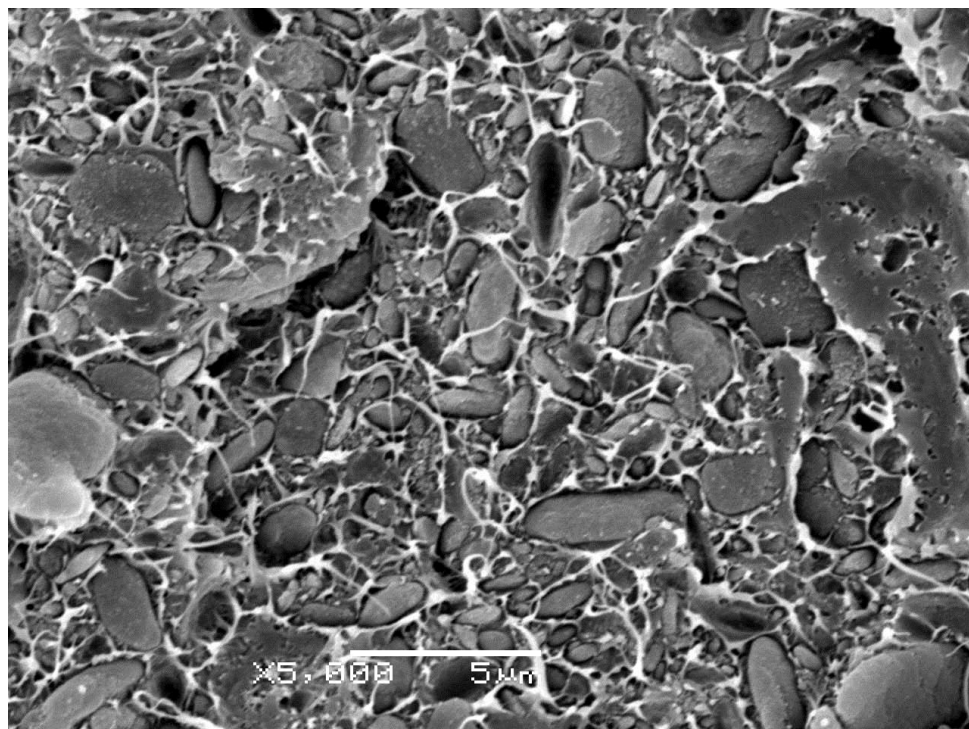


Figura 5-14: Imagen más cercana de la superficie del compuesto sólido 7.

En el caso del material espumado podemos ver que sí se han formado celdas a lo largo del material, aunque las paredes entre estas son bastante gruesas lo que explica la baja reducción de la densidad del material. Podemos ver además, en la figura 5-17 como aún espumado los aditivos y cargas siguen bien adheridos y dispersos en el compuesto.

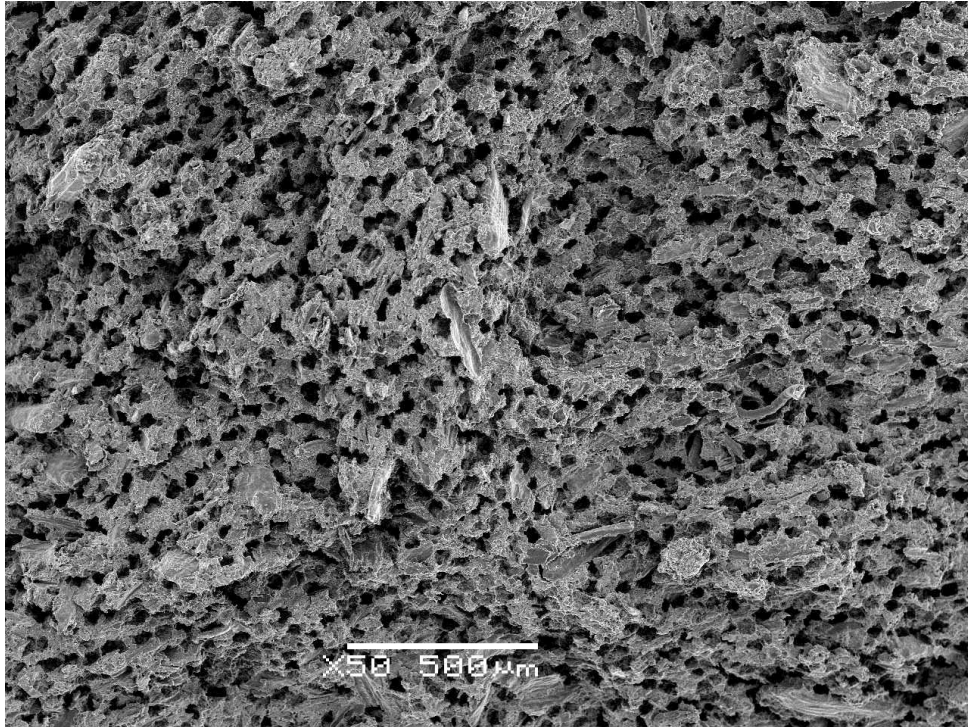


Figura 5-15: Imagen A de la superficie de rotura de la espuma.

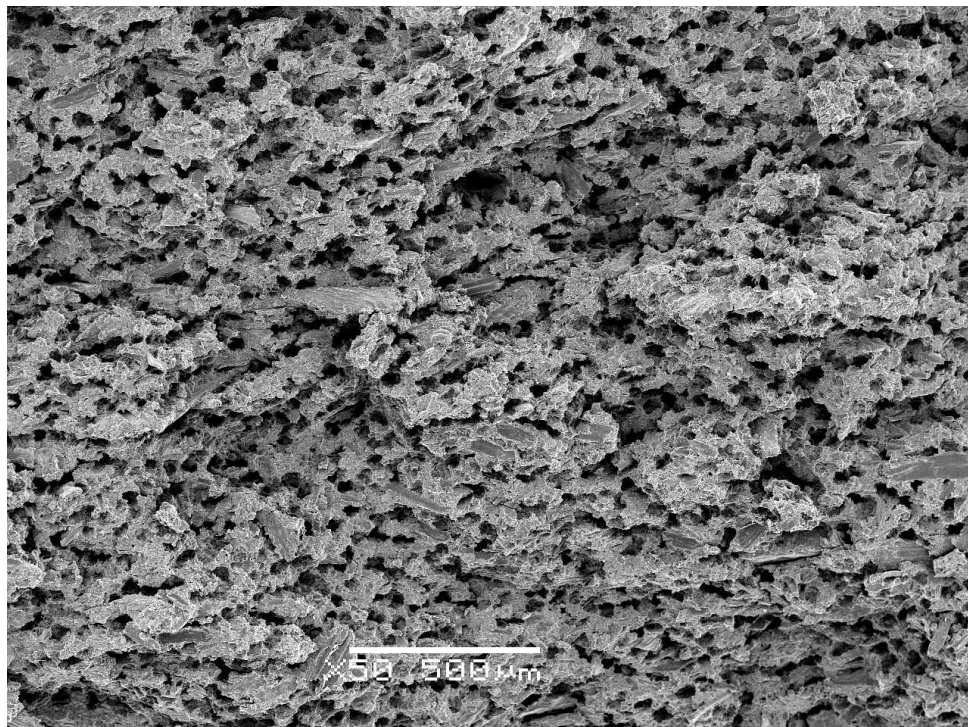


Figura 5-16: Imagen B de la superficie de rotura de la espuma.

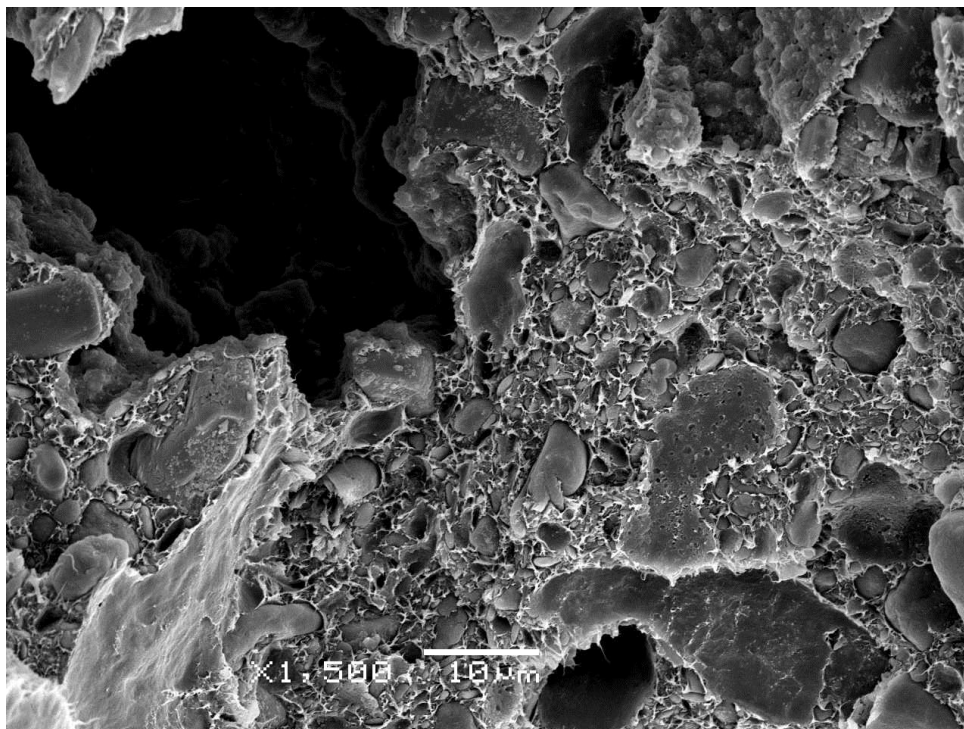


Figura 5-17: Imagen de las cargas dispersas en la espuma.

A partir de las imágenes 5-15 y 5-16 de la espuma, que dos partes diferentes de esta se ha calculado el tamaño medio de las celdas tanto en dirección vertical y horizontal, así como la densidad de nucleación de celdas y la densidad de celdas (N_0 y N_f respectivamente): ^[31]

$$N_0 = \left(\frac{n}{A}\right)^{3/2} \left(\frac{\rho_s}{\rho_f}\right) \quad N_f = \frac{6}{\pi\Phi^3} \left(1 - \frac{\rho_f}{\rho_s}\right)$$

Donde n es el número de celdas en la imagen, A el área de esta, ρ_s y ρ_f las densidades del sólido y la espuma respectivamente y Φ el tamaño medio de la celda.

Nos referiremos a las imágenes 5-15 y 5-16 como A y B respectivamente. Los valores obtenidos para realizar estos cálculos son:

Parámetro	A	B
ρ_s [kg/m ³]	1269,43	
ρ_f [kg/m ³]	930,23	
n	693	640
Φ_H [μm]	38,3 ± 12,0	39,0 ± 13,6
Φ_V [μm]	32,1 ± 11,5	31,9 ± 10,2
Φ [μm]	35,4 ± 12,1	35,7 ± 12,6
N_0 [cells/cm ³]	2,63·10 ⁶	2,33·10 ⁶
N_f [cells/cm ³]	1,14·10 ⁷	1,12·10 ⁷

Tabla 5-9: Parámetros de la espuma calculados.

Comparando los resultados de ambas imágenes, podemos ver que aunque hay una desviación estándar del tamaño de las celdas bastante grande, el tamaño medio es muy parecido indicando que la espuma ha crecido de manera uniforme en todo el material. También cabe destacar que como ya se puede observar en las imágenes, los resultados corroboran que el tamaño de las celdas es mayor en la dirección horizontal que vertical lo que confirma el menor crecimiento vertical del material en el proceso de espumación.

Aunque el tamaño de las celdas sea algo grande, como se observa en las imágenes debido al gran espesor de las paredes de las celdas los resultados de N_o y N_f nos ayuda a comprobar que la espumación de este compuesto es sustancialmente menor en comparación a otros materiales como sería el caso del compuesto de polieterimida-grafeno estudiado por H. Abbasi et als.^[31], donde se puede observar una mejor estructura celular en la espuma, y los resultados están entre dos y tres órdenes de magnitud por encima.

5.6. Caracterización térmica de los materiales

Para hacer una caracterización detallada de la mezcla escogida se han hecho dos análisis: TGA y DSC.

5.6.1. Resultados del TGA

Para el estudio termogravimétrico de las muestras, se han realizado los ensayos en tres materiales distintos: el PP con Arboform® sin aditivos, el sólido de la mezcla 7 y la espuma de esta misma mezcla. Los datos obtenidos se compararán además con los estudios previos realizados con este ensayo del PP reciclado y el Arboform® puro.

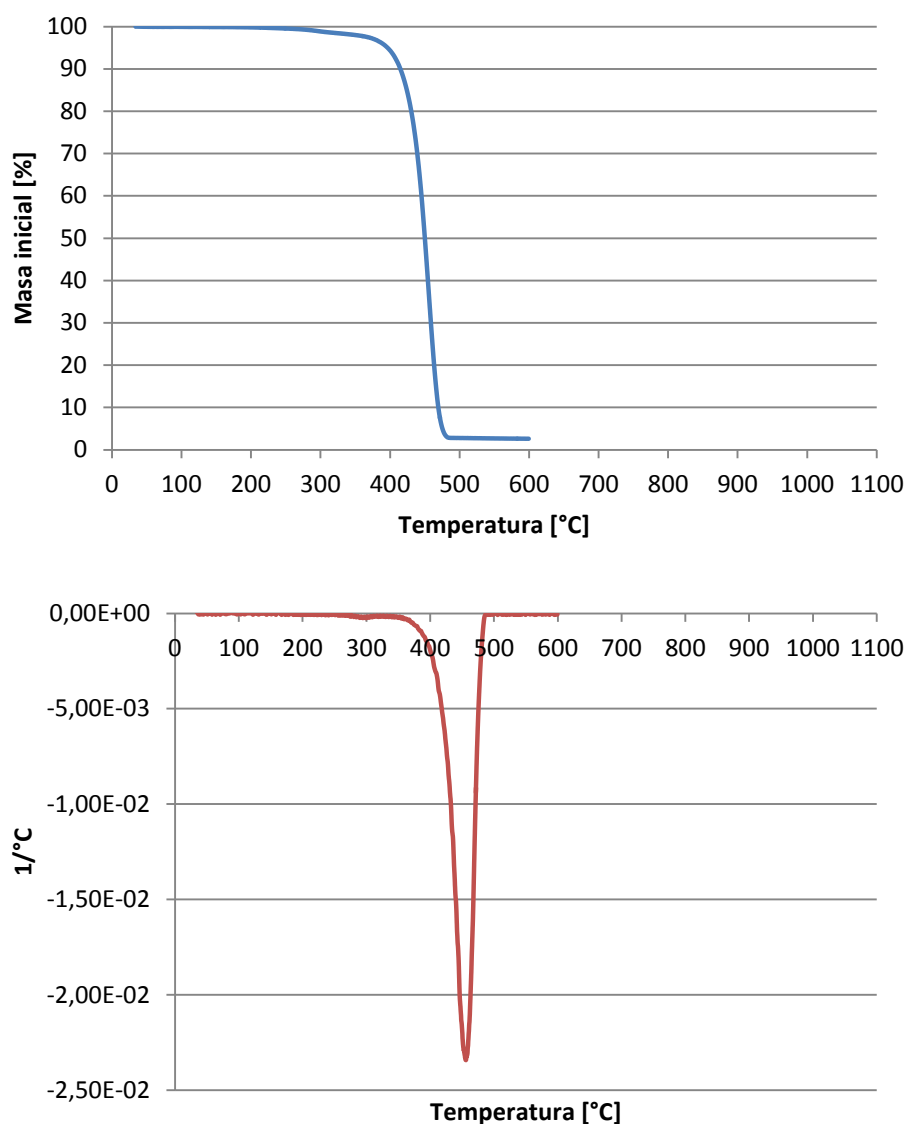


Figura 5-18: Gràfics de la pèrdua de pesa frente al aumento de temperatura y su derivada del PP reciclado.

Parámetro	Valor
Step ₁ [%]	-96,93
(1/°C) _{1máx}	-23,43·10 ⁻³
T _{inicio step₁} [°C]	350,02
T ₁ [°C]	455,92

Tabla 5-10: Resultados obtenidos en el ensayo de TGA del PP reciclado.

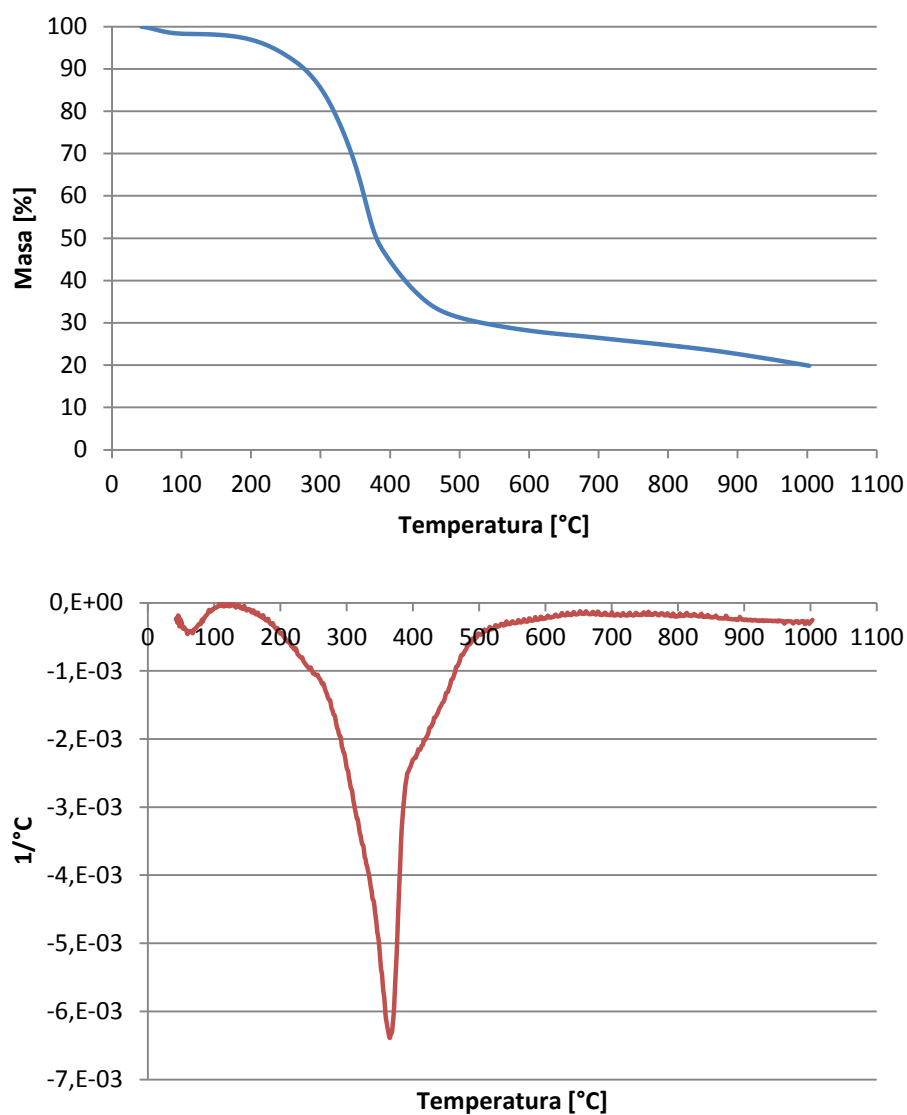


Figura 5-19: Gràfics de la pèrdua de pesa frente al aumento de temperatura y su derivada del Arboform®.

Paràmetre	Valor
Step ₁ [%]	-77,99
(1/°C) _{1màx}	-6,39·10 ⁻³
T ₁ [°C]	365,00

Tabla 5-11: Resultados obtenidos en el ensayo de TGA del Arboform®.

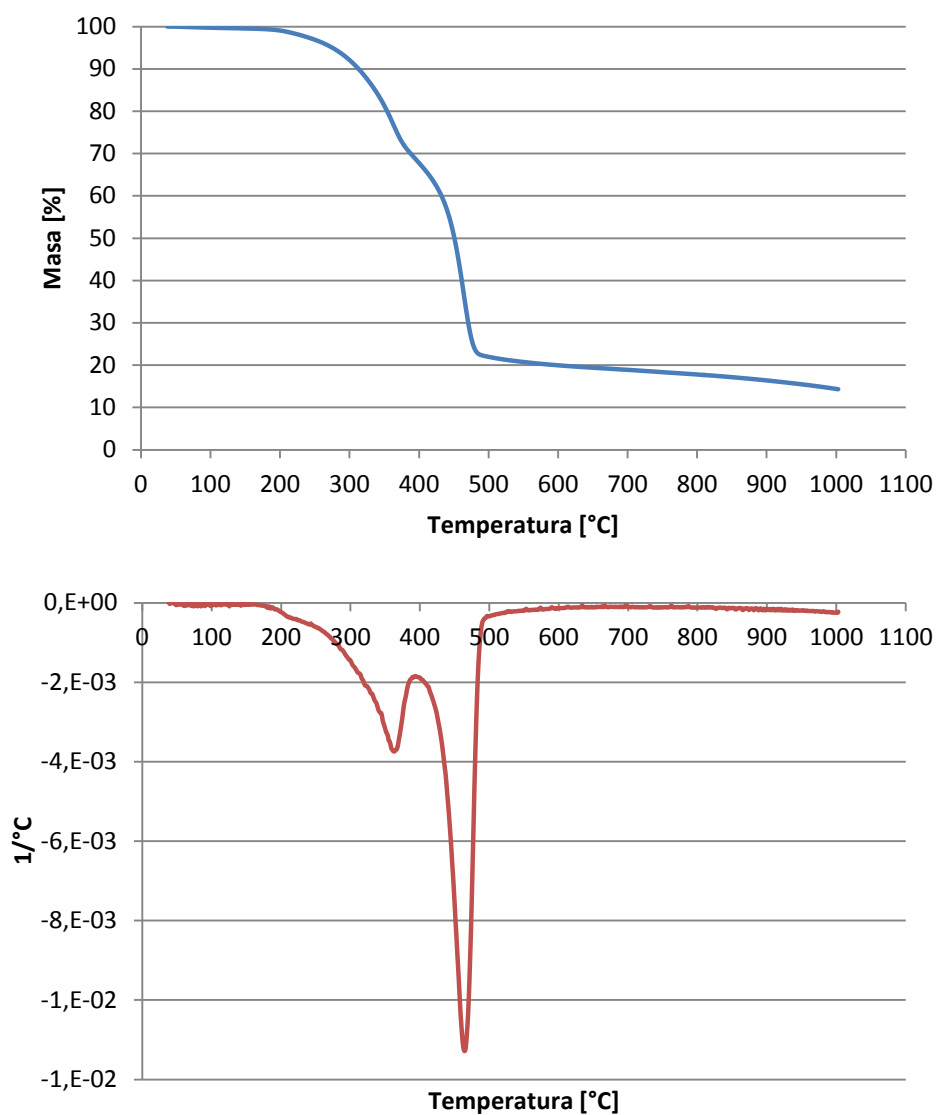


Figura 5-20: Gràfics de la pèrdua de pesó frente al aumento de temperatura y su derivada de la mezcla de referencia.

Paràmetre	Valor
Step ₁ [%]	-32,26
(1/°C) _{1màx}	-3,74·10 ⁻³
T ₁ [°C]	362,94
Step ₂ [%]	-53,64
(1/°C) _{2màx}	-11,29·10 ⁻³
T _{início step₂} [°C]	392,85
T ₂ [°C]	464,46
Step _T [%]	-85,70

Tabla 5-12: Resultados obtenidos en el ensayo de TGA de la mezcla de referencia.

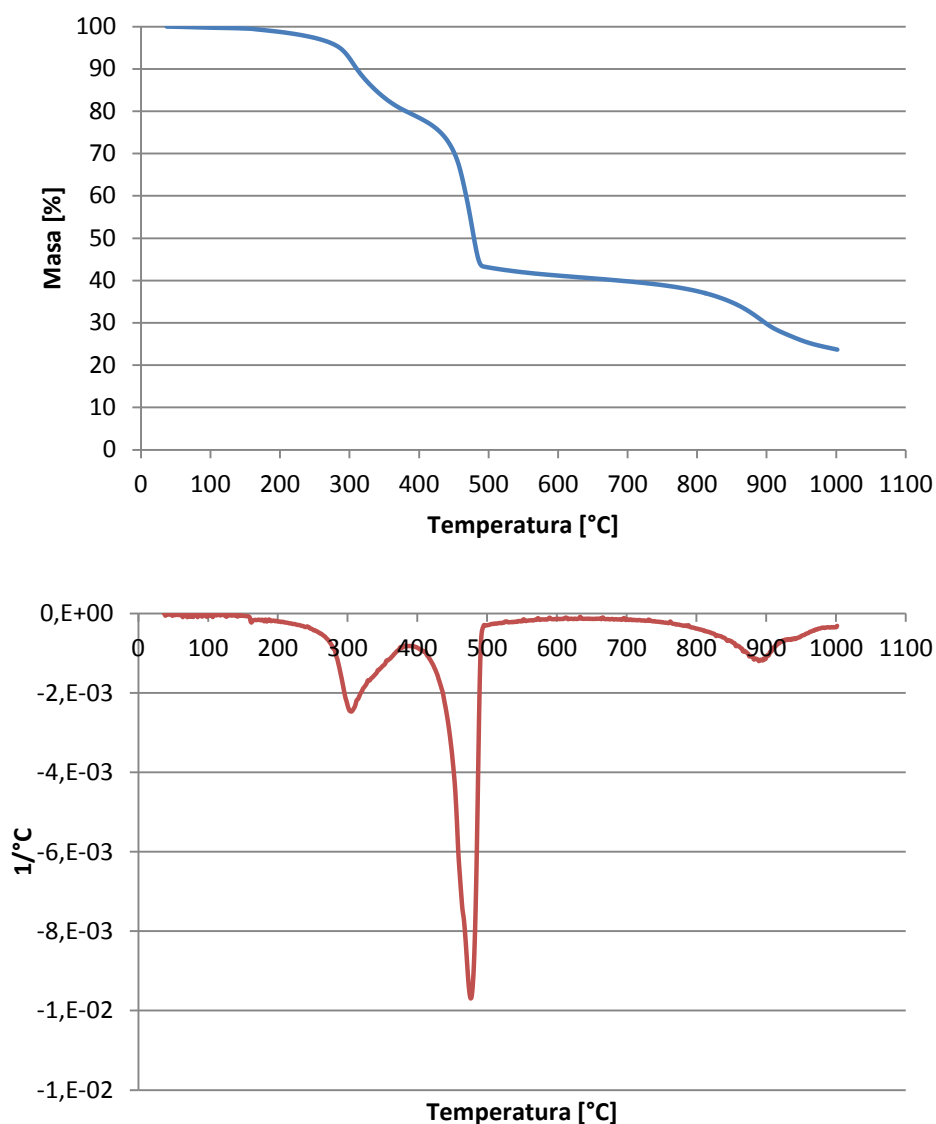


Figura 5-21: Gràfics de la pèrdua de pesó frente al aumento de temperatura y su derivada del sólido sin espumar de la mezcla 7.

Parámetro	Valor
Step ₁ [%]	-21,20
(1/°C) _{1máx}	-2,47·10 ⁻³
T ₁ [°C]	305,26
Step ₂ [%]	-38,17
(1/°C) _{2máx}	-9,70·10 ⁻³
T _{inicio step₂} [°C]	390,74
T ₂ [°C]	476,75
Step ₃ [%]	-16,96
(1/°C) _{3máx}	-1,20·10 ⁻³
T ₃ [°C]	889,40
Step _T [%]	-76,31

Tabla 5-13: Resultados obtenidos en el ensayo de TGA de la mezcla 7 sin espumar.

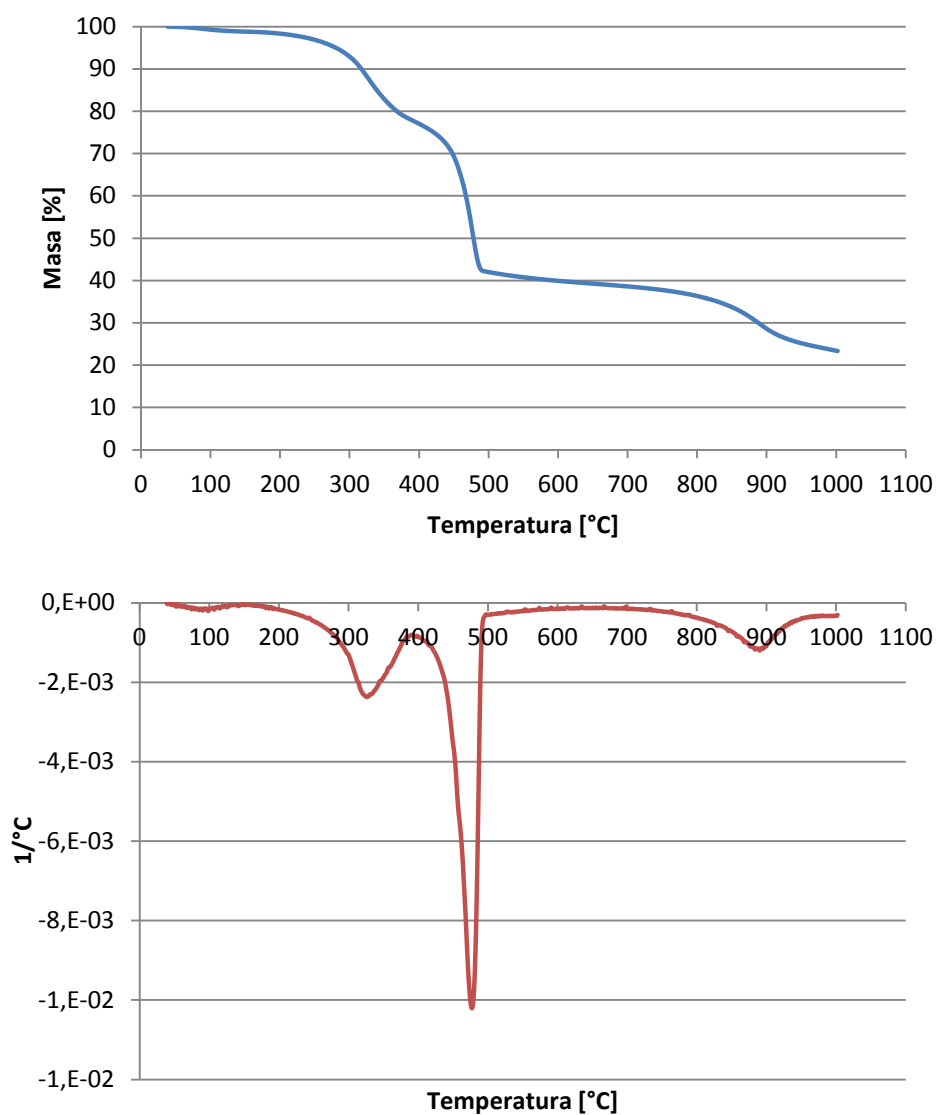


Figura 5-22: Gràfics de la pèrdua de pesu frente al aumento de temperatura y su derivada de la espuma de la mezcla 7.

Parámetro	Valor
Step ₁ [%]	-25,84
(1/°C) _{1máx}	-2,37·10 ⁻³
T ₁ [°C]	326,02
Step ₂ [%]	-35,07
(1/°C) _{2máx}	-10,21·10 ⁻³
T _{inicio step₂} [°C]	397,49
T ₂ [°C]	477,14
Step ₃ [%]	-15,94
(1/°C) _{3máx}	-1,20·10 ⁻³
T ₃ [°C]	890,26
Step _T [%]	-76,67

Tabla 5-14: Resultados obtenidos en el ensayo de TGA de la espuma de la mezcla 7.

A la hora de analizar los datos obtenidos por la TGA y observando las gráficas, vemos como en las tres muestras ensayadas coincide el primer *step* de pérdida de la masa de la muestra con el del Arboform® y el segundo *step* coincide con el PP reciclado, aunque también haya parte de PP ramificado en nuestras muestras. Cabe destacar pero, que en las gráficas del sólido y la espuma de la mezcla 7 hay un tercer *step* con la máxima velocidad de pérdida de masa a 890 °C la cual se atribuye a los aditivos añadidos a la formulación.

Otro dato a destacar es como la presencia del Arboform® y aditivos retrasa la temperatura de degradación de la matriz polimérica. Esto se puede apreciar comparando las temperaturas de inicio de la degradación correspondientes al pico de polipropileno, las cuales aumentan con la adición de las fibras lignocelulósicas, y vuelve a aumentar en las muestras con aditivos. Esto se debe a que el material consigue una mayor estabilidad térmica retrasando la temperatura de inicio de la degradación del material, también conocida como temperatura de la estabilidad térmica.

De la misma manera que la presencia del Arboform® retrasa la temperatura de degradación del polímero, la presencia de polipropileno adelanta levemente la temperatura de degradación del Arboform® como se puede comprobar comparando las temperaturas de degradación máxima de las muestras. De nuevo, la adición de APP y sílice al compuesto vuelve a retrasar esta temperatura, aunque esta no consigue llegar a la temperatura de degradación del Arboform® puro.

Finalmente, comentar que la pérdida de masa del Arboform® aunque se produce antes, tiene una caída más leve frente a la pérdida de polipropileno la cual es mucho mayor. Otro aspecto fácilmente apreciable es la pérdida total de masa de las muestras, la cual es mucho menor en aquellas con aditivos frente al material sin aditivos o el propio polipropileno. Esta pérdida total es igual tanto en el material espumado como sin espumar y llega igualar a la pérdida total del Arboform® puro sin ningún tipo de aditivo, lo cual supone una mejora del compuesto de matriz polimérica.

5.6.2. Resultados del DSC

En este último análisis térmico de las muestras, solo se han utilizado dos compuestos distintos: la mezcla de referencia de polímero y Arboform® sin aditivos y la mezcla número 7, ambos materiales sin espumar.

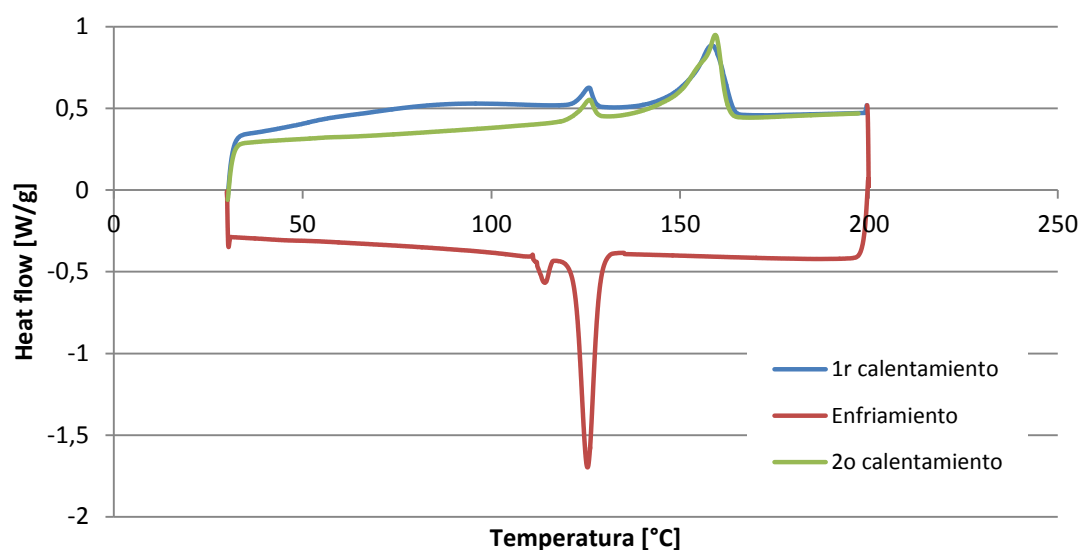


Figura 5-23: Resultados de la calorimetría diferencial de barrido de la muestra de referencia (sin aditivos).

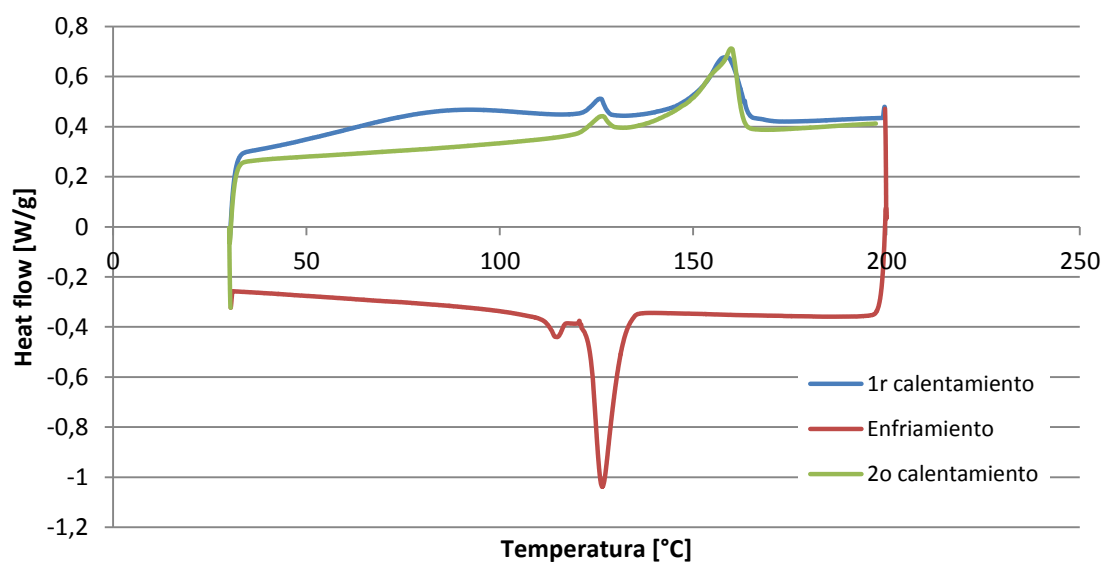


Figura 5-24: Resultados de la calorimetría diferencial de barrido de la muestra 7 sólida sin espumar.

A continuación se muestran los resultados numéricos obtenidos con el ensayo:

Muestra	Etap	T_{PE} [°C]	ΔH°_{PE} [J/g]	$T_{inicioPP}$ [°C]	T_{PP} [°C]	ΔH°_{PP} [J/g]
PP+Arb.	1r calentamiento	125,85	2,57	149,72	158,40	26,88
	Enfriamiento	114,18	2,43	128,59	125,47	32,43
	2o calentamiento	125,93	3,03	152,30	159,32	29,43
7	1r calentamiento	126,05	1,69	148,70	158,73	17,65
	Enfriamiento	114,54	1,39	131,62	126,47	21,71
	2o calentamiento	126,20	1,83	149,82	159,75	21,40

Tabla 5-15: Parámetros obtenidos a partir del ensayo DSC de las muestras.

En primer lugar, comentar que los picos que encontramos en la gráfica corresponden a la temperatura de fusión (en fase de calentamiento) y de cristalización (en fase de enfriamiento) correspondiente a los polímeros de la formulación.

Comparando ambas gráficas a simple vista parecen muy similares, vemos un pico mayor correspondiente a la temperatura de fusión y cristalización del polipropileno y otro menor que corresponde a la parte de polietileno que hay en el *Grain Blend PP* usado, como ya se ha comentado anteriormente en el apartado 3 de la memoria. Si comparamos entonces la temperatura de inicio y de fusión del PP de ambas gráficas se aprecia como en el caso del material con aditivos aunque la temperatura de inicio sea más baja, la temperatura de fusión está más retrasada lo que indica una mejor estabilidad térmica. Por otro lado, la diferencia entre las temperaturas de inicio y cristalización de ambos materiales es levemente mayor, ya que comprobamos como estas temperaturas son mayores en el material con aditivos debido a la presencia de cargas minerales, en este caso sílice, las cuales ayudan a crear núcleos de cristalización que adelantan la temperatura de cristalización del material. Finalmente, comentar que la primera curva de calentamiento muestra una subida inicial diferente a la segunda curva de calentamiento debido al desprendimiento de agua de la proporción de fibras de celulosa que posee el Arboform®.

Para calcular el grado de cristalinidad de los polímeros presentes en el material, se usará la entalpía de fusión del primer calentamiento obtenida en ambos. La fórmula que se usará es la siguiente:

$$\chi_c(\%) = \frac{\Delta H_{exp}^\circ}{\Delta H_m^\circ \cdot w_p}$$

Donde ΔH_{exp}° es la entalpía experimental obtenida, ΔH_m° la entalpía teórica del polímero 100% cristalino y w_p la fracción unitaria del polímero.

Las ΔH_m° del PE y el PP son 290,0 J/g y 207,1 J/g respectivamente ^[32] y calculamos la fracción unitaria a partir de la proporción de los materiales que encontraremos en el apartado 3 y 4 de la memoria.

Muestra	χ_{CPE} [%]	χ_{CPP} [%]
PP+Arboform®	19,2	39,5
7	15,8	39,8

Tabla 5-16: Porcentaje de cristalinidad de los polímeros calculado.

Como se ha podido comprobar en ambos casos el grado de cristalinidad del polipropileno es aproximadamente del 40%, lo que nos indica que la adición de aditivos al material no ha afectado a la cristalinidad del polímero.

5.7. Anàlisis tèrmico mecànic-dinàmic (DMTA)

Para la realización del análisis térmico mecánico-dinámico se han utilizado cuatro probetas distintas: una de solo Arboform®, del polipropileno con Arboform®, otra del sólido sin espumar de la mezcla 7 y una de la espuma obtenida de la mezcla 7.

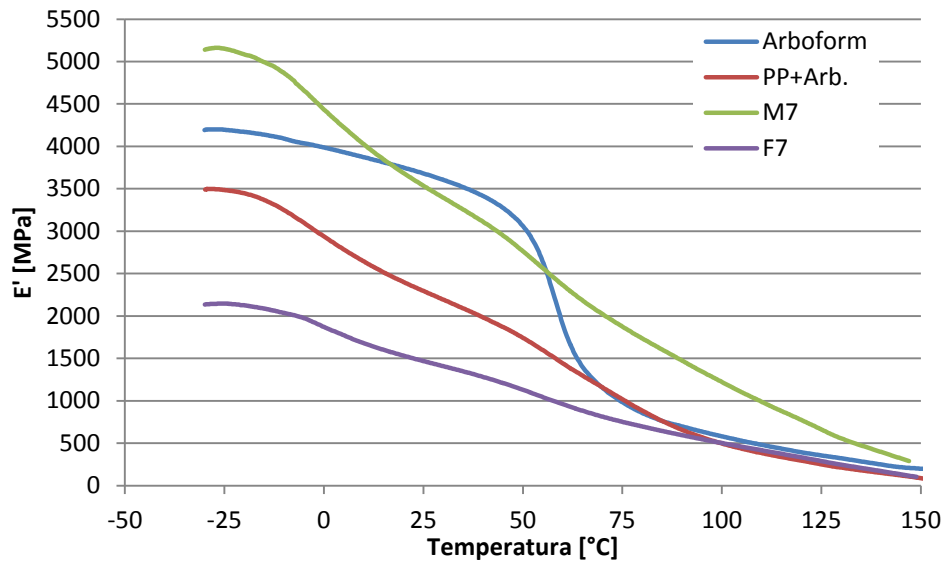


Figura 5-25: Gràfica de los resultados del módulo de almacenamiento frente a la temperatura.

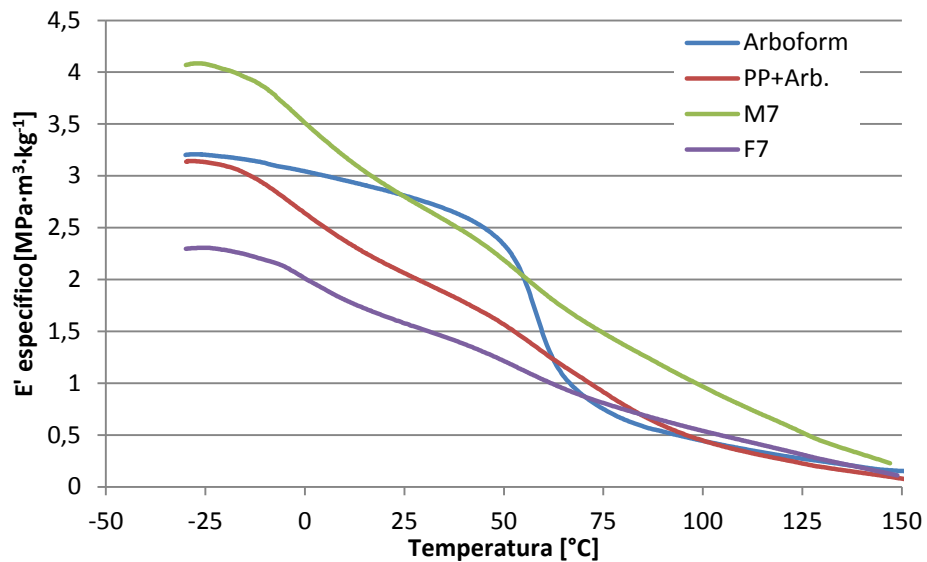


Figura 5-26: Gràfica de los resultados del módulo de almacenamiento específico frente a la temperatura.

Muestra	$E'_{30^{\circ}\text{C}}$ [GPa]	$(E'/\rho)_{30^{\circ}\text{C}}$ [MPa·m ³ ·kg ⁻¹]
Arboform®	3,60	2,75
PP+Arboform®	2,19	1,97
M7	3,39	2,68
F7	1,41	1,51

Tabla 5-17: Módulos de almacenamiento y específico a 30°C de las muestras.

Primeramente, comentar los resultados obtenidos en las gráficas de los módulos de almacenamiento (E') y el módulo de almacenamiento específico. El módulo de almacenamiento está relacionado con el comportamiento mecánico de la parte elástica del material. A 30 °C el módulo de almacenamiento se puede relacionar directamente al módulo de Young del material ($E'_{30^{\circ}\text{C}} \cong E$). En este caso los resultados obtenidos en el sólido 7 y la espuma son bastante altos (3,39 GPa y 1,41 GPa respectivamente) estando el sólido muy cerca del resultado del Arboform® a esa temperatura. Destacar también, que el módulo del Arboform® no coincide con el dado en las propiedades del material (6,27 GPa).

Para comparar mejor los resultados, se pudo obtener el módulo de almacenamiento específico dividiendo la gráfica anterior por la densidad de cada uno de los materiales ensayados. Así pues podemos ver que mientras los materiales compuestos siguen una tendencia muy parecida, siendo el material sólido con aditivos el que presenta mayores propiedades mecánicas, mientras que el material Arboform® se destaca completamente de esta tendencia mostrando una caída repentina de las propiedades a los 70 °C aproximadamente.

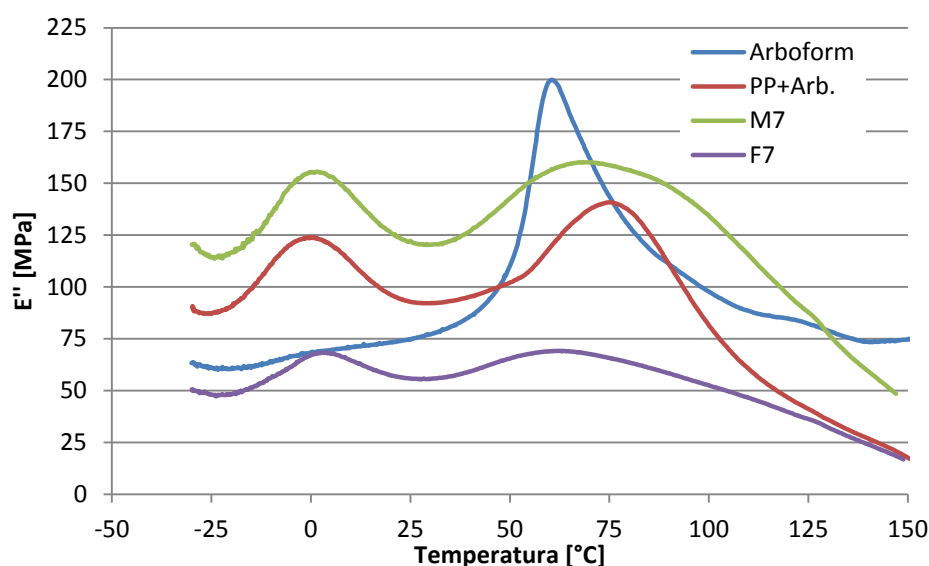


Figura 5-27: Gráfica de los resultados del módulo de pérdida frente a la temperatura.

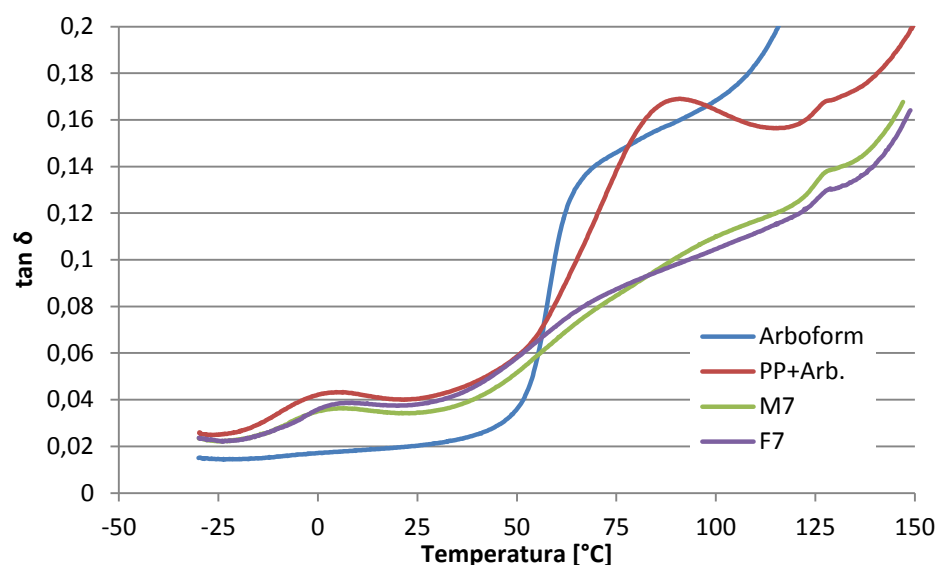


Figura 5-28: Gràfica de los resultados de $\tan \delta$ frente a la temperatura.

Muestra	$T_{1E''}$ [°C]	$T_{2E''}$ [°C]	$T_{1\delta}$ [°C]
Arboform®	60,59	-	-
PP+Arboform®	0,94	75,08	2,77
M7	1,68	69,81	5,47
F7	3,60	63,74	7,01

Tabla 5-18: Temperaturas de los máximos de las curvas.

En este caso, el módulo de pérdidas (E'') está relacionado con el comportamiento mecánico de la parte viscosa del material, mientras que la tangente δ es el cociente entre el módulo de pérdidas y el de almacenamiento (E''/E') que nos puede ayudar a comparar mejor el comportamiento de los materiales.

En los materiales con PP encontramos un primer pico en ambas gráficas alrededor de los 0 °C que corresponde a la transición vítrea (T_g) del polímero, en este caso el polipropileno ya que el pico es demasiado grande para ser de la parte de polietileno presente en el *Grain Blend PP* cuya T_g se encontraría alrededor de -25°C. En principio una T_g más elevada indica una mayor rigidez del material, lo cual coincide con la presencia de sílice en la mezcla 7 del sólido y la espuma, mientras que el material sin aditivos posee una T_g mucho más cercana a 0 °C. El segundo pico que encontramos en la gráfica del módulo de pérdida como se puede comprobar por comparación con la gráfica del Arboform®, corresponde a este mismo material. Cabe destacar que la presencia de PP aumenta de manera significativa este segundo pico, mientras que la presencia de los aditivos parece aligerar levemente este incremento.

Si pasamos a hablar de la gráfica del cociente entre módulos, vemos como la relación entre estos en la mezcla 7 con y sin espumar es prácticamente el mismo, mientras que el

material sin aditivos mantiene una relación parecida hasta llegar a la zona de influencia del Arboform®. Finalmente, solo añadir que las curvas de los compuestos presentan un pequeño pico final relacionado con el aligeramiento de la pendiente de las curvas al llegar a los 125 °C provocado probablemente por el Arboform®.

6. Aspectos económicos, medioambientales y de seguridad

6.1. Coste del estudio

Según los datos facilitados por el *Centre Català del Plàstic* obtenemos las cuotas de utilización de los diferentes equipos del centro, así como el precio de los materiales. En el apartado 1 del documento de *Presupuesto* se puede encontrar esa información, así como el recuento total de horas y muestras procesadas en cada una de los ensayos. El gasto final de equipamiento y materiales es de **18.545,16 €**.

Por otro lado se han tenido en cuenta como gastos de personal un sueldo de 7 €/h como recomienda la UPC para los alumnos en prácticas, y 20 €/semana de gasolina por transporte en coche. El recuento de horas se puede encontrar también en el apartado 1 del documento de *Presupuesto*. El gasto de personal total es de **3.680,00 €**.

Sumando ambas cantidades obtenemos el coste total del estudio realizado:

Coste final: 22.225,16 €

6.2. Estudio del impacto medioambiental

Para analizar el impacto medioambiental de este estudio se contabilizará el consumo energético del equipamiento convertido en emisiones de CO₂ así como las emisiones producidas también por el desplazamiento del estudiante al centro (trayecto Sabadell-Terrassa), comparándolo con la cantidad necesaria de hectáreas de bosque para compensar dicha emisión.

El mismo CCP, a través de su sistema de Gestión Ambiental, ha facilitado un formulario estándar para contabilizar dicho seguimiento medioambiental de todas las actividades que se realizan en el centro. El mismo formulario incluye gastos del centro (energético y agua) y transporte. El consumo energético de los ordenadores y fluorescentes se cuenta durante las 16 semanas de estudio, teniendo en cuenta que el centro abre de 9:00-18:30h.

Remarcar que todos los residuos generados durante los procesos del estudio son depositados en su contenedor correspondiente para su posterior reciclaje.

A continuació, se calcularà el impacte ambiental del equipamiento del centro conociendo las siguientes conversiones:

- 1kWh equivale a 0,264 kg de CO₂.
- 1 hectárea absorbe 4,58 Tn de CO₂/año.

Equipo	Horas	Potencia [kW]	Consumo [kWh]
Brabender	30,0	12,0	360,0
Calorímetro de cono	24,0	7,0	168,0
Prensa de platos calientes	10,7	3,9	41,7
Reactor autoclave	14,0	1,5	21,0
Sistema de compresión de CO ₂	14,0	1,0	14,0
DMTA	5,3	4,0	21,2
TGA	5,3	4,0	21,2
DSC	3,0	4,0	12,0
Ordenadores	480,0	0,2	96,0
Fluorescentes	720,0	0,06	41,8
Total estimado	kWh	kg CO ₂	Hectáreas
	796,89	210,38	0,046

Tabla 6-1: Emisiones e impacto de las instalaciones del CCP.

Para calcular el gasto de transporte en el trayecto Sabadell-Terrassa se ha contabilizado la distancia en 12,2 km. Esta distancia se recorre 2 veces al día y durante 16 semanas, es decir, un total de 1952 km. No contaremos el tramo a pie ya que es prácticamente mínimo.

En la interpretación de la tabla hay que tener en cuenta las siguientes equivalencias:

- 1 litro de gasolina = 40 MJ
- 1 litro de gasolina = 0,88 kg CO₂

Transporte	km	MJ/km	MJ
Coche	1952,00	2,98	5816,96
Total estimado	MJ	kg CO ₂	Hectáreas
	5816,96	127,97	0,028

Tabla 6-2: Emisiones e impacto total del transporte.

Sumando ambas cantidades de emisiones y hectáreas, encontramos el resultado total del impacto medioambiental del proyecto.

Total: 338,35 kg CO₂ = 0,074 hectáreas de bosque

Finalmente también se puede contabilizar el gasto de agua del estudio, ya que la prensa se abastece con un grifo para el sistema de refrigeración:

Equipo	Horas	Caudal [m ³ /h]	Consumo [m ³]
Refrigeración de la prensa	10,7	0,4	4,0
Total			4,0

Tabla 6-3: Consumo total de agua del estudio.

Los otros equipos usan nitrógeno líquido o aire comprimido para su sistema de refrigeración. El gasto final de agua es de **4,0 m³**.

6.3. Medidas de seguridad

La seguridad en el laboratorio es un aspecto muy importante y cualquier precaución es poca a la hora de evitar accidentes. El *Centre Català del Plàstic* dispone de una serie de normas las cuales se deben seguir en todos los laboratorios talleres y espacios del centro:

- Informar al tutor de cualquier problema de salud que se deba tener en cuenta.
- Cuando se trabaje cerca de máquinas no llevar prendas ni complementos que puedan engancharse. Si se tiene el pelo largo, llevarlo recogido. Llevar siempre bata y bien abrochada así como pantalón largo y calzado cerrado.
- No andar de un lado a otro sin motivo ni correr en las áreas de talleres y laboratorios.
- Ponerse los elementos de protección (gafas, guantes, mascarilla...) necesarios para cada experimento u operación que se esté realizando.
- Tener siempre las manos limpias y secas. Si se tiene alguna herida taparla.
- No comer, beber o masticar chicle en los laboratorios.
- Mantener el orden en las áreas de trabajo.
- No acumular cajas o materiales en las zonas de pasos ni en las mesas. Dejar los materiales, carpetas y objetos personales en lugares apropiados. Identificar los materiales y experimentos con tu nombre y fecha.
- Informar a los responsables del laboratorio-taller de cualquier material o elemento roto o averiado.
- Está totalmente prohibido realizar experimentos no autorizados.
- En el caso de producirse un accidente, quemadura o lesión comunícalo al centro. Recuerda siempre la ubicación de los botiquines.
- No quedarte solo en las instalaciones del centro, fuera de horarios laborales.

A parte de esta normativa, el centro dispone de varios extintores distribuidos por el laboratorio y una instalación de extracción de gases para evitar posible intoxicación de los humos desprendidos en los diferentes experimentos o procesos.

Por otro lado todas las máquinas con riesgo de accidente laboral disponen también de un interruptor de parada de emergencia como marca la norma UNE 20-416-80.

7. Planificación y organización

7.1. Planificación y programación del estudio

Una buena planificación es importante para el desarrollo de un estudio. En un laboratorio no se trabaja solo, y el equipo no siempre está disponible. Por esa razón es vital organizar las diferentes tareas en el tiempo, para disponer del equipamiento necesario cuando es requerido.

Después de hacer la lista de tareas, se debe asignar en cada caso la duración de dicha tarea. Además debemos marcar la dependencia de cada una de ellas respecto a las otras. En este caso, casi todas las tareas se realizan en serie.

ID	Tarea	Duración	Dependencia
1	Investigación bibliográfica y estado del arte	21 días	-
2	Selección de los componentes de la formulación	1 día	-
3	Establecimiento de las composiciones del estudio	7 día	2
4	Preparación de muestras y probetas de los compuestos	14 días	3
5	Realización de medidas y ensayos de caracterización frente al fuego de las muestras	7 días	4
6	Selección de la mejor composición	2 días	5
7	Preparación de las espumas	14 días	6
8	Realización de medidas y ensayos de caracterización de las espumas	14 días	7
9	Análisis, discusión y representación de los resultados. Establecimiento de conclusiones	3 días	5, 6, 8
10	Cálculo de los aspectos económicos y medioambientales del estudio	2 días	4, 5, 7, 8
12	Redacción de la memoria	70 días	Todas las anteriores

Tabla 7-1: Descomposición de las tareas, duración y dependencia entre ellas.

7.2. Planificación para investigaciones futuras

En este estudio, se ha tratado con materiales compuestos con el polipropileno de base. Para futuros estudios en la materia se podría continuar en esta rama analizando más profundamente las diferentes composiciones así como probando otras nuevas variando los porcentajes de los aditivos, sobretodo del APP. Otra posible salida, es la utilización

de otros polímeros para reforzar la matriz polimérica del material o buscar efectos sinérgicos con algunos de los aditivos.

En ambos casos, la planificación del futuro estudio se podría descomponer en las siguientes tareas:

ID	Tarea	Duración	Dependencia
1	Preparación de las muestras y espumas	14 días	-
2	Realización de los ensayos restantes	30 días	1
3	Establecimiento de las nuevas composiciones	2 día	-
4	Preparación de muestras y probetas de los compuestos	14 días	3
5	Realización de medidas y ensayos de caracterización frente al fuego de las muestras	30 días	4
7	Preparación de las espumas	14 días	6
8	Realización de medidas y ensayos de caracterización de las espumas de referencia	30 días	7
9	Análisis, discusión y representación todos los resultados. Establecimiento de conclusiones	7 días	2, 5, 8
10	Establecimiento de conclusiones	3 días	9

Tabla 7-2: Descomposición de las futuras tareas, duración y dependencia entre ellas.

8. Conclusiones y recomendaciones

8.1. Conclusiones

En el estudio realizado se ha comprobado la eficacia de algunos aditivos en la ignifugación del polipropileno. Previamente a los ensayos del cono se escogió una proporción de 20% APP como la óptima para los compuestos. Según los estudios, la presencia de sílice en las muestras consigue reducir considerablemente el máximo calor desprendido en los ensayos con más eficacia que el talco. En las muestras con la presencia de ambos aditivos se han obtenido valores más altos de PHRR que en las muestras sin talco. Es posible que la presencia de talco en las muestras interfiera en el carácter sinérgico que presentan el APP y la sílice, el cual ha sido comprobado en estudios anteriores (M. Pan et al., L. Tibiletti, Z. X. Zhang et al.).^{[11],[12],[16]} De entre las muestras con sílice aquellas con un 10% del aditivo han presentado residuos más compactos y con menos grietas, resultando en una mayor reducción del calor desprendido durante el ensayo. La mayor presencia de cargas lignocelulósicas frente al polímero ayuda a la formación de carbón durante la degradación y combustión del material. Comparando los resultados obtenidos con el estudio realizado por Z. X. Zhang et al.^[16], en el cual usan un material compuesto formado por polipropileno y fibras de madera con APP y sílice, el material con una proporción 20/10 de APP y sílice consigue un valor de PHRR de 428 kW/m² frente a un valor de 282,02 kW/m² obtenido con la mezcla con la misma proporción de APP y sílice (20/10) y una proporción superior de fibras lignocelulósicas. Este resultado es debido a que la proporción de polipropileno en las muestras del estudio es mayor que en el nuestro.

Las espumas obtenidas a partir del compuesto con el mejor comportamiento frente al fuego presentaron grados de expansión relativamente reducidos, consecuencia de la gran cantidad de cargas celulósicas, minerales y APP. En los datos conseguidos de la caracterización frente al fuego de las espumas se aprecia un leve aumento del calor desprendido, aunque sigue siendo una reducción satisfactoria del material de referencia sin aditivos.

En los resultados del ensayo termogravimétrico para la caracterización térmica del material se aprecia un aumento de la estabilidad térmica del polímero con la adición de Arboform®, y mayor con la presencia de APP y sílice en la composición, ya que se

observa un retraso de la temperatura de inicio de la degradación del polímero. Por otro lado, en los resultados obtenidos en la calorimetría diferencial de barrido se ha comprobado como la presencia de sílice en el material aumenta la temperatura de cristalización del polímero consecuencia de que las cargas minerales ayudan en la formación de núcleos cristalinos para el crecimiento del polímero sólido. También en este último ensayo se ha apreciado un leve retraso de la temperatura de fusión del polipropileno.

Finalmente, en el análisis térmico mecánico-dinámico se han conseguido unos resultados satisfactorios de los módulos de almacenamiento y de pérdidas del material con una proporción de 30/40/20/10 de PP, Arboform®, APP y sílice; tanto en el sólido como en la espuma ($E'_{30^{\circ}\text{C}} = 1,41 \text{ GPa}$).

8.2. Recomendaciones futuras

En el caso de querer continuar con este estudio, sería recomendable acabar de realizar los diferentes ensayos con las otras mezclas; al menos las que contienen cargas laminares de talco, para poder llegar a una conclusión de porqué la presencia de este hace que los valores del HRR obtenidos en el cono sean mayores que las muestras sin esta carga laminar. Una vez obtenido estos resultados, se podrían realizar más formulaciones sustituyendo algunos aditivos como el talco por nanopartículas de montmorillonita las cuales parecen dar mejores resultados en la mejora del comportamiento frente al fuego.

Otro punto a estudiar sería la espumación del material. Se podría variar algunos porcentajes, reduciendo las cargas de los aditivos o Arboform® y aumentar la cantidad de polímero y dar así más capacidad de espumación al material aunque se reduzcan levemente la resistencia frente al fuego obtenida. También se podría probar de trabajar con la misma composición pero aumentando las condiciones de saturación como remarcan en el estudio realizado por Z. X. Zhang et al.^[16]

9. Bibliografía

- [1] E. P. Moore, Jr., *Polypropylene Handbook*, Hanser, 1996.
- [2] HIS, *Chemical Economics Handbook: Propylene*, Febrero 2015.
- [3] *Daploy HMS Polypropylene for Foam Extrusion*, Borealis A/S.
- [4] C. Maier, T. Calafut; *Polypropylene: The Definitive User's Guide and Databook*, William Andrew, 1998.
- [5] C. J. Hilado, *Flammability Handbook for Plastics*, Technomic, 1982.
- [6] J. Troitzsch, *Plastics Flammability Handbook*, Hanser, 2004.
- [7] G. Pál, H. Macskásy; *Plastics: their behavior in fires*, Elsevier, 1991.
- [8] C. L. Beyler, M. M. Hirschler; *Thermal Decomposition of Polymers*, SFPE handbook of fire protection engineering, 2002.
- [9] S. Zhang, A. R. Horrocks; *A review of flame retardant polypropylene fibres*, Progress in Polymer Science (1517-1538), 2003.
- [10] F. Laoutid, L Bonnaud, M. Alexandre, J-M. Lopez-Cuesta, Ph. Dubois; *New prospects in flame retardant polymer materials: from fundamentals to nanocomposites*, Materials Science and Engineering R (100-125), 2009.
- [11] M. Pan, C. Mei, J. Du, G. Li; *Synergistic effect of nano silicon dioxide and ammonium polyphosphate on flame retardancy of wood fiber-polyethylene composites*, Composites: Part A (128-134), 2014.
- [12] L. Tibiletti, *Nouvelles formulations de résines polyesters insaturés pour l'amélioration du comportement au feu*, PhD thesis, 2014.
- [13] E. Leroy, L. Clerc, L. Ferry, J-M. Lopez-Cuesta; *Influence of talc physical properties on the fire retarding behavior of (ethylene-vinyl acetate copolymer/magnesium hydroxide/talc) composites*, Polymer Degradation and Stability (504-511), 2005.
- [14] Y. Arao, T. Tanaka, S. Nakamura; *Improvement on fire retardancy of wood flour/polypropylene composites using various fire retardants*, Polymer Degradation and Stability (79-85), 2014.
- [15] M. Sain, S.H. Park, F. Suhara, S. Law; *Flame retardant and mechanical properties of natural fibre-PP composites containing magnesium hydroxide*, Polymer Degradation and Stability (363-367), 2004.

- [16] Z. X. Zhang, J. Zhang, B-X. Lu, Z. X. Xin; *Effect of flame retardants on mechanical properties, flammability and foamability of PP/wood-fiber composites*, Composites: Part B (150-158), 2012.
- [17] N. M. Stark, R. H. White, S. A. Mueller, T. A. Osswald; *Evaluation of various fire retardants for use in wood flour-polyethylene composites*, Polymer Degradation and Stability (1903-1910), 2010.
- [18] Y. Ren, Y. Wang, L. Wang, T. Liu; *Evaluation of intumescent fire retardants and synergistic agents for use in wood flour/recycled polypropylene composites*, Construction and Building Materials (273-278), 2015.
- [19] P. Viot, R. Bouix, J-L. Lataillade; *Polypropylene foam behavior under dynamic loadings: Strain rate, density and microstructure effects*, International Journal of Impact Engineering (329-342), 2009.
- [20] Datos facilitados por el Centre Català del Plàstic.
- [21] *Daploy™ WB130HMS: High-Melt Strength Polypropylene for Foam Extrusion*, Borealis A/S.
- [22] M. Antunes, V. Realinho, J.I. Velasco; *Study of the influence of the pressure drop rate on the foaming behavior and dynamic-mechanical properties of CO₂ dissolution microcellular polypropylene foams*, Journal of Cellular Plastics, 2010.
- [23] D. Nedelcu, C. Ciofu, N. M. Lohan; *Microindentation and differential scanning calorimetry of "liquid wood"*, Composites: Part B (11-15), 2013.
- [24] *Datasheet of ARBOFORM F45 natur – LIG-L*, TECNARO GmbH.
- [25] G. Scholz, J. Lohr, E. Windeisen, F. Tröger, G. Wegener; *Carbonization of hot-pressed ARBOFORM®-mixtures*, European Journal of Wood and Wood Products (351-355), 2009.
- [26] A. Kalliola, A. Savolainen, T. Ohra-aho, G. Faccio, T. Tamminen; *Reducing the content of vocs of softwood kraft lignins for material applications*, BioResources (2871-2882), 2012.
- [27] *Exolit® AP 422 Datasheet*, Clariant GmbH.
- [28] *Product information: SIPERNAT® 310*, Evonik Industries AG, Enero 2015.
- [29] *High performance HAR® talcs for plastics*, IMERYS Talc, Octubre 2011.
- [30] www.upc.edu/ccp/infraestructura/espumacion.html, Mayo 2015.
- [31] H. Abbasi, M. Antunes, J. I. Velasco; *Graphene nanoplatelets-reinforced polyetherimide foams prepared by water vapor-induced phase separation*, Express Polymer Letters (412-423), 2015.



[32] B. Wunderlich, *Thermal Analysis of polymeric materials*, Springer Science & Business Media, 2005.